STOFFTRENNUNG DURCH DIALYSE

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Hänni
von Niedermuhlern

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 15. Juli 1943.

Der Dekan:
Prof. Dr. R. Signer.

Graphische Anstalt Schüler A.G. Biel 1944

STOFFTRENNUNG DURCH DIALYSE

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Hänni
von Niedermuhlern

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 15. Juli 1943.

Der Dekan:
Prof. Dr. R. Signer.

Graphische Anstalt Schüler A.G. Biel 1944

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch- chemischen Institut der Universität Bern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Signer ausgeführt.

Herr Prof. Signer hat meiner Arbeit stets reges Interesse entgegengebracht und mich mit zahlreichen wertvollen Ratschlägen unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer den wärmsten Dank auszusprechen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Beiträge aus einem Industriefonds ermöglicht. Diese Zuwendungen seien an dieser Stelle ebenfalls herzlich verdankt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0002

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung.	Seite	10
II. Das Prinzip des Stufendialysators	"	13
III. Die konstruktiven Einzelheiten des ersten Apparates	"	17
1. Die Schaltung der Flüssigkeitsströme	"	17
2. Die elektrische Schaltung	"	20
3. Die Konstruktionselemente	"	21
IV. Konstruktive Verbesserungen der neuen Apparate		
1. Die Schaltung der Flüssigkeitsströme	"	32
2. Die elektrische Schaltung	"	38
3. Die Dialysierzellen	"	41
4. Die Verdampfer	"	46
5. Die Pumpen	"	48
6. Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit	"	48
7. Die Einrichtung zur Erzielung gleichbleibender Niveaus	"	49
8. Die Konstanthaltung von v_R	"	50
9. Die Beseitigung der Temperaturabhängigkeit	"	55
10. Die Sicherheitseinrichtung	"	57
11. Die Spülvorrichtung	"	59
Anmerkung	"	60

V. Verschiedene Schaltungsarten des Stufendialysators

1. Schaltung zur Reindarstellung des raschest dialysierenden Stoffes Seite 62
2. Schaltung zur Reindarstellung des langsamst dialysierenden Stoffes " 67
3. Schaltung zur gleichzeitigen Gewinnung des langsamst und des raschest dialysierenden Stoffes " 69

VI. Die Zerlegung von Natriumchlorid- Natriumsulfat- Mischungen

Das Substanzgemisch " 71

Analytisches " 72

Desinfektion " 75

Die Auswertung der Ergebnisse

a) Berechnung des Trennfaktors " 76

b) Reduktion der Leistung auf 1%- ige Lösungen 77

c) Mittelwertbildung " 78

d) Berechnung des Stromaufwandes " 82

Versuche

1. Die Anreicherung von NaCl mit dem 5- Zellenapparat bei verschiedenen v_D und v_R " 86

1. Versuchsreihe " 86

2. Versuchsreihe " 88

2. Der Einfluss der Zellenzahl " 91

3. Der Einfluss der Membranfläche " 94

1. Versuchsreihe " 94

2. Versuchsreihe Seite 95

4. Die Anreicherung von Na_2SO_4 " 97

5. Die gleichzeitige Anreicherung von NaCl und Na_2SO_4 " 100

VII. Vergleich zwischen Experimenten und Theorie

1. Allgemeines " 106

2, Ergebnisse an den NaCl- und Na_2SO_4-mischungen " 110

VIII. Zusammenfassung " 115

I. Einleitung.

Die wissenschaftliche und technische Chemie wendet sich immer komplizierter gebauten Verbindungen zu, bei deren Isolierung und Reindarstellung die bisher angewandten Methoden zur Stofftrennung vielfach versagen. Es fällt nicht schwer, viele wichtige Stoffmischungen aufzuzählen, die durch Destillation, Kristallisation, Extraktion, Adsorption usw. nicht befriedigend in die Komponenten zerlegt werden können. Als Beispiele derartiger Stoffe seien genannt:

1. Die Gemische der Aminosäuren, wie sie in den Eiweisshydrolysaten vorliegen.

2. Die Gemische von Glyceriden, welche die tierischen und pflanzlichen Fette zusammensetzen.

3. Das Gemisch von vielkernigen aromatischen Stoffen, das den Destillationsrückstand des Steinkohlenteers, das Pech bildet.

Die Ausgestaltung neuer leistungsfähiger Verfahren der Stofftrennung ist demnach für Chemie und Technik von grösster Bedeutung. Ein solches Verfahren wird seit dem Jahre 1936 im organisch-chemischen Institut der Universität Bern entwickelt.

Es liegt bereits eine Dissertation von W.Koestler hierüber vor. Später hatten sich W.Rottenberg, E.Schneiter und P. v.Tavel um die apparative Verbesserung bemüht. Diese Arbeiten sind noch unveröffentlicht.

Der neuen Methode liegt die Erscheinung zugrunde, dass verschiedene Stoffe je nach Molekülgrösse und -Beschaffenheit verschieden rasch durch geeignete Membranen durchtreten. Die Dialyse wurde in ihrer einfachsten Ausführungsform schon früh zur Trennung der kolloiden von kristalloiden Substanzen herangezogen. Eine Anwendung des Verfahrens zur Trennung verschiedener kristalloider Stoffe voneinander scheiterte an der geringen Trennschärfe und der kleinen Leistung.

Die entscheidende Verbesserung der Trennfahigkeit und der Leistung wurde dadurch erreicht, dass eine grosse Zahl von Dialysierzellen in geeigneter Weise hintereinandergeschaltet wurde und dass die verdünnte Lösung, welche aus einer Zelle kontinuierlich austritt, durch teilweise Verdampfung eine Konzentration erfährt, ehe sie in die nächste Zelle gelangt.

Nach diesem Prinzip wurde eine Apparatur erbaut, die äusserlich und in der Handhabung grosse Aehnlichkeit mit einer Destillierkolonne aufweist. Wie bei der Destillation gelangt das Stoffgemisch aus einem Behälter in die Fraktionierkolonne. Die raschest dialysierenden Bestandteile einer Mischung gelangen in die Vorlage, wahrend die langsamer dialysierenden Anteile in die Ausgangsmischung zurückfliessen. W.Koestler führte an einem solchen Apparat Versuche mit Glucose-Glyzerin- und Natriumchlorid-Natriumsulfatgemischen durch und konnte zeigen, dass mit dem Verfahren eine grosse Trennschärfe erreicht werden kann.

Die Leistungsfähigkeit des ersten Versuchsapparates hinsichtlich der erhaltenen Substanzmengen entsprach indessen den Bedürfnissen von Laboratorium und Technik noch nicht.

Anschliessend an die Erfahrungen und Ergebnisse von W. Koestler wurden zwei weitere Dialysatoren erbaut. Es herrschte dabei nicht die Absicht, die Apparate auf bestimmte Probleme der Stofftrennung hin zu spezialisieren, sondern es sollten Universaleinrichtungen geschaffen werden, die im Laboratoriumsversuch die Trennung verschiedener Gemische ermöglichten. Der Grund für die Neukonstruktionen lag in der Forderung nach erhöhter Leistung und Zuverlässigkeit.

Für die vorliegende Dissertation ergab sich die Aufgabe, die Arbeitsweise der neuen Apparate abzuklären. Das Programm der auszuführenden Arbeiten wurde nach folgenden Gesichtspunkten aufgestellt:

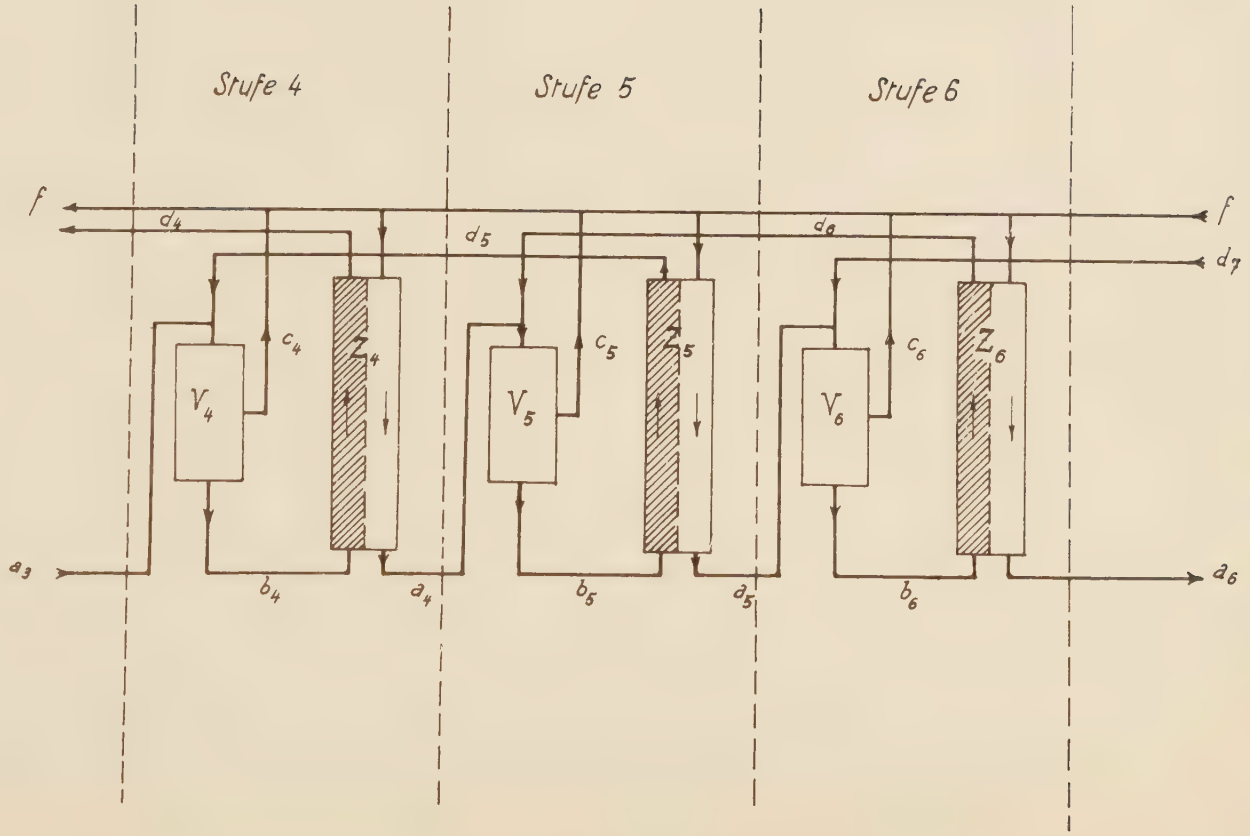
1. Mit einer einfachen, leicht zu analysierenden Stoffmischung sollte eine Reihe von systematischen Versuchen ausgeführt werden. Es war zu prüfen, wie Trennschärfe und Leistung der Dialysatoren in Abhängigkeit verschiedener Bedingungen wie Membranfläche, Zellenzahl, Strömungsgeschwindigkeit, Verdampferleistung usw. variieren.

2. Sofern sich im Betrieb Mängel an den Konstruktionselementen zeigten, sollten dieselben durch verbesserte Konstruktionen behoben werden.

II. Das Prinzip des Stufen-dialysators.

Fig. 1) zeigt den Stufendialysator in schematischer Darstellung. Das zu trennende Substanzgemisch bestehe aus zwei Stoffen A und B, die sich im Dialysekoeffizient unterscheiden. Stoff A dialysiere schneller als Stoff B. Die beiden zu trennenden Stoffe müssen in einem indifferenten Lösungsmittel aufgelost sein. Die Flüssigkeit tritt durch die Leitung a_3 im Sinne der eingezeichneten Pfeile in den Stufendialysator ein. Sie gelangt vorerst in eine Vorrichtung V_4, welche die Losung zerlegt in Lösungsmittel, das durch Leitung c_4 abfliesst und in konzentrierte Lösung, die durch b_4 in die linke Kammer der Trennzelle Z_4 geführt wird. Hier stromt sie von unten nach oben einer (gestrichelt gezeichneten) Zellophanhaut entlang. Auf der rechten Seite dieser Membran tritt oben reines Lösungsmittel ein und fliesst entlang der Dialysierhaut nach unten. Die in der Lösung befindlichen Molekule von A und B haben das Bestreben, durch die Membran in das reine Lösungsmittel hinüberzutreten. Während des Durchflusses durch die Zelle werden mehr Molekule A als Molekule B durch die Membran in das Lösungsmittel gelangen. Die Lösung, die oben aus der linken Kammer tritt, wird infolgedessen nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung aufweisen. Waren in der Ausgangslösung beim Eintritt in die Zelle die

Fig. 1


Stufe 4
Stufe 5
Stufe 6
f
f
d_4
d_5
d_6
d_7
c_4
c_5
c_6
V_4
V_5
V_6
Z_4
Z_5
Z_6
a_3
a_6
b_4
a_4
b_5
a_5
b_6

Stoffe A und B im Verhaltnis 1:1 gelöst, so enthalt die nun austretende Lösung einen verhältnismassig grösseren Anteil des Stoffes B.

Für die rechte Hälfte der Trennzelle gilt folgendes: In das oben eintretende reine Lösungsmittel gelangen mehr Molekule A als B. Aus dieser Kammer tritt somit unten eine Lösung aus, die den Stoff A in verhaltnismässig grösserer Menge entnalt. Diese Lösung wird in eine Konzentrationseinrichtung V_5 geführt und durchfliesst hierauf die Trennzelle Z_5. Genau wie bei der ersten Zelle treten wieder die schneller dialysierenden Moleküle A bevorzugt in das Lösungsmittel über. In der Flüssigkeit, die unten aus der rechten Kammer der Zelle Z_5 fliesst, muss demnach das Verhältnis der beiden Stoffe noch weiter zu Gunsten von A verschoben sein. Diese Lösung wird nach derselben Schaltung weitergeführt, wobei sie nacheinander mehrere Zellen mit dazwischengeschalteten Konzentrationsvorrichtungen zu passieren hat. Der Trenneffekt verstärkt sich von Zelle zu Zelle, sodass aus der letzten Zelle eine Lösung fliesst, die den rascher dialysierenden Stoff A sehr stark angereichert enthält.

Man erkennt aus der Figur, dass der Lösungsanteil, der oben aus der linken Kammer der Zelle Z_5 austritt, durch Leitung d_5 zu der Konzentrationsvorrichtung V_4 zurückgeführt wird. Diese Lösung muss also die Zelle Z_4 nochmals durchströmen. Die Zusammensetzung der Ausgangslösung in a_5, V_4, b_4 sei, wie vorausgesetzt A:B = 1:1, wenn der Zufluss von Leitung d_5

vorerst unberücksichtigt bleibt. Durch die Wirkung der Membran in Zelle Z_4 wird das Mengenverhältnis in der rechten Kammer $\frac{A}{B} > 1$. Dieses Verhältnis wird durch die Konzentration in V_5 nicht verändert. In Z_5 dialysiert nun aber Stoff A vorzugsweise weg. Oben tritt eine Lösung aus, deren Zusammensetzung nicht allzu weit von $\frac{A}{B} = 1$ abweichen kann. Es ist somit gerechtfertigt, diese Lösung mit der Ausgangslösung zu vereinigen; so kann die Leitung d_5 unbedenklich zurückgeführt und an a_3 angeschlossen werden, ohne dass dadurch das Mengenverhältnis der zu trennenden Stoffe wesentlich geändert würde.

Dieses Prinzip der Rückführung der R e s t l ö s u n g zur nächstvorderen Zelle wiederholt sich mehrmals im Apparat. Die Lösung der Zelle Z_4 gelangt zur (nicht gezeichneten) Konzentrationsvorrichtung V_3 und von da nach Z_3, diejenige aus Z_6 zu V_5, während die Leitung d_7 die Rückführung aus Z_7 darstellt.

Es ist noch zu erwähnen, dass die Kondensatleitungen c_4, c_5, c_6 ... aller Konzentrationsvorrichtungen mit einer durchgehenden Sammelleitung f verbunden sind. Von dieser Leitung aus erfolgt die Speisung der rechten Kammern mit frischem Lösungsmittel.

Die beiden durch die Membran getrennten Hälften einer Trennzelle werden sinngemäss als R e s t k a m m e r bezw. D i a l y s a t k a m m e r bezeichnet. In allen Figuren wird die Restkammer schraffiert dargestellt.

Aus Fig. 1) geht hervor, dass sich in der Dialysierkolonne die gleichen Bauelemente, nämlich die Verdampfer V und die Zellen Z, wiederholen. Dasselbe gilt für die Leitungen a, b, c und d, welche dieselben verbinden.

Jede Trennzelle bildet mit der zugehörigen Konzentrationsvorrichtung und den verbindenden Leitungen eine sogen. S t u f e . Die den Bezeichnungen der einzelnen Bauelemente beigefügten Indexzeichen geben die Zugehörigkeit zu der betreffenden Stufe an.

Je nach dem gewünschten Trenneffekt des Dialysators lassen sich mehr oder weniger Stufen zusammenschalten.

III. Die konstruktiven Einzelheiten des ersten Apparates.

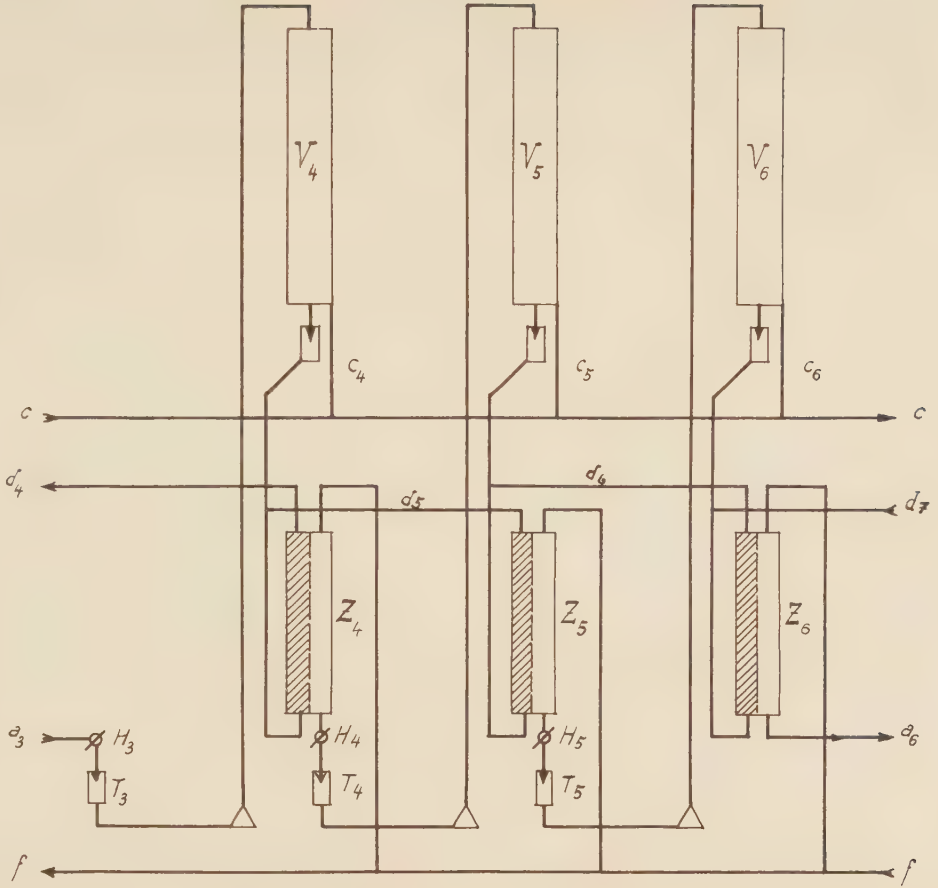
Zum Verständnis der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Aenderungen an der Schaltung und an den Bauelementen ist es notwendig, sich vorerst mit der Koestlerschen Konstruktion zu befassen.

1. Die Schaltung der Flüssigkeitsströme.

Die beim ersten Apparat angewendete Schaltung zeigt Fig. 2). Das Schema gibt die gegenseitige Lage der Bauelemente in der Vertikallinie richtig wieder. (Man vergleiche auch Diss. Koestler, Fig. 23). Die Schaltung entspricht in Vielem derjenigen der Fig. 1); entsprechende Bauteile erhielten gleiche Bezeichnungen.

Als Einrichtungen zum Konzentrieren der Lösungen wurden Vakuumverdampfer mit elektrischer Heizung verwendet (V_4, V_5 und V_6 in Fig. 2). Sämtliche aus den Dialysatkammern der Zellen führenden Leitungen wurden mit Einstellvorrichtungen für die Strömungsgeschwindigkeit versehen; diese sind in den Figuren mit H bezeichnet. Ferner erhielten alle aus den Verdampfern kommenden Konzentratleitungen, sowie die Leitungen aus den Dialysatkammern der Zellen Messgeräte zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit. (In Fig. 2) mit T bezeichnet).

Fig. 2



Da die Einführung der Lösungen in die Verdampfer ungefähr 1,5 m über dem Ausflussniveau aus den Zellen lag, mussten die Flüssigkeiten durch kleine Pumpen gehoben werden. Diese sind durch kleine Dreiecke im Schema dargestellt.

Der Unterschied gegenüber der in Fig. 1) dargestellten Schaltung besteht darin, dass die Restlösungen wohl um eine Stufe zurückgeführt werden, dabei aber nur die Trennzellen und nicht auch die Verdampfer der vorhergehenden Stufen zu passieren haben. Ein Vergleich der Figuren 1) und 2) lässt den Unterschied deutlich erkennen.

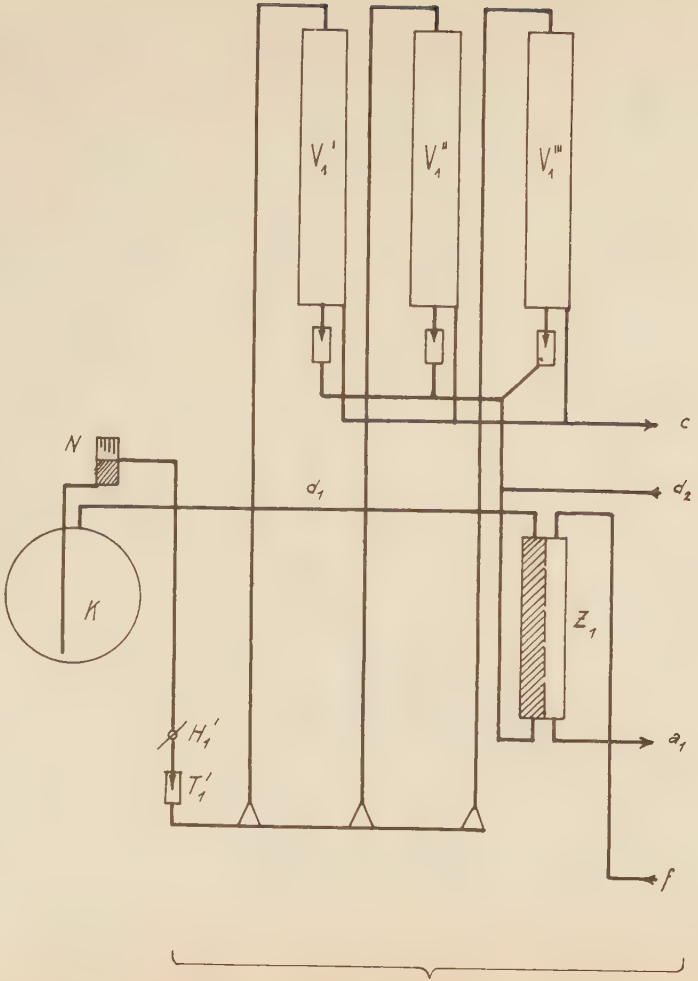
Die Apparatur von Koestler bestand aus 10 Stufen.

An den Enden der Kolonne befanden sich zum Einführen der Lösung und zum Abfangen der Fraktionen Vorrichtungen, die Fig. 3) zeigt.

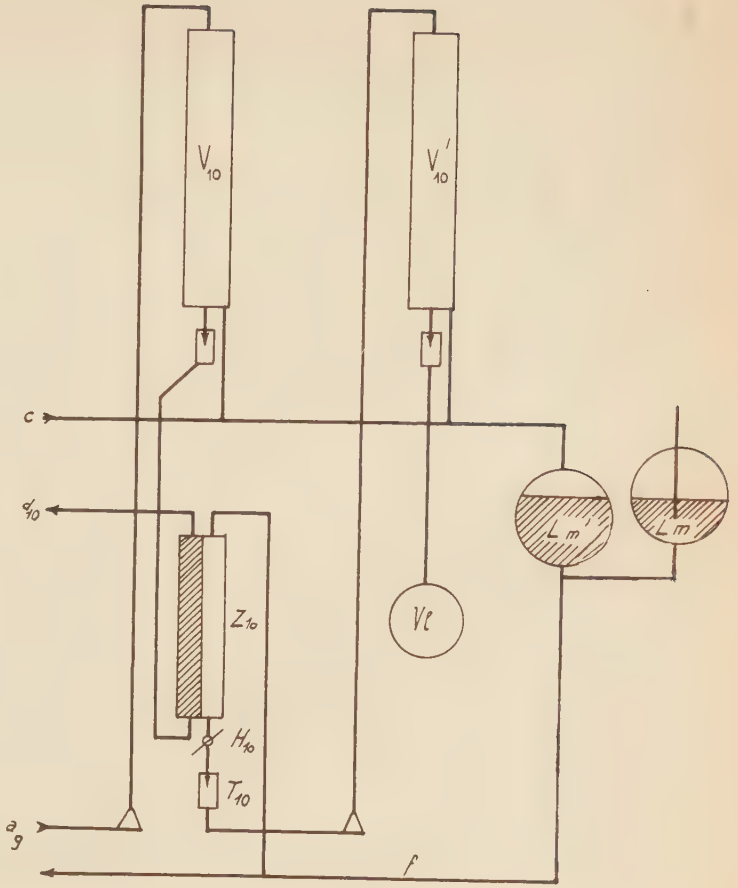
Aus Fig. 3) erkennt man ferner, dass die Stufen 1 und 10 des Apparates mehr als einen Verdampfer aufweisen und dass sie sich in der Schaltung von den übrigen unterscheiden.

Das Ausgangsgemisch befindet sich im Kolben K. Es durchströmt einen Niveauregler N und gelangt über die Einstellvorrichtung H_1' in das Messgerät T_1'. Durch 3 Pumpen wird es auf die Höhe der Einströmrohre der Verdampfer V_1', V_1'' und V_1''' gehoben. In dieser Stufe sind 3 Verdampfer angeordnet, weil die Menge der zu konzentrierenden Lösung grösser ist als in allen übrigen Stufen; denn es muss, wie sich gleich zeigen wird, die gesamte durch Leitung d_2 zufliessende Flüssigkeitsmenge verdampft werden.

Fig. 3



Stufe 1



Stufe 10

Die Lösung durchfliesst die Verdampfer, wobei ein Teil des Lösungsmittels weggeht und in die Sammelleitung c gerät. Die 3 Konzentrate vereinigen sich und durchströmen die Zelle Z_1. Die nicht dialysierenden Anteile fliessen nach dem Kolben K zurück. Der Niveauregler N hat die Aufgabe, das Volumen der Lösung in K konstant zu halten. Er verändert die den Verdampfern V_2, V_3 bis V_{10}' zugeführte elektrische Leistung in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsstand im Kreislauf Kolben-Verdampfer V_1', V_1'', V_1''' - Zelle Z_1 - Kolben. Dadurch stellt sich selbsttätig ein Gleichgewichtszustand zwischen den durch Leitung d_2 zufliessenden und in V_1 verdampfenden Flüssigkeitsmengen ein, sodass sich die Lösungsmenge im Kolben nicht verändert.

Eine genaue Beschreibung der Steuerung findet sich in der Dissertation von Koestler.

Das Dialysat der Zelle Z_1 gelangt durch die Leitung a_1 in die (nicht gezeichnete) Stufe 2, welche die normale, in Fig. 2) gezeichnete Schaltung aufweist.

Wie in Kapitel II beschrieben, geraten die raschest dialysierenden Stoffe schliesslich in die letzte Stufe. Die Flüssigkeit, welche die Zelle Z_{10} der Fig. 3) verlässt und leicht dialysierende Moleküle stark angereichert enthält, wird im Verdampfer V_{10}' konzentriert und in der Vorlage Vl gesammelt.

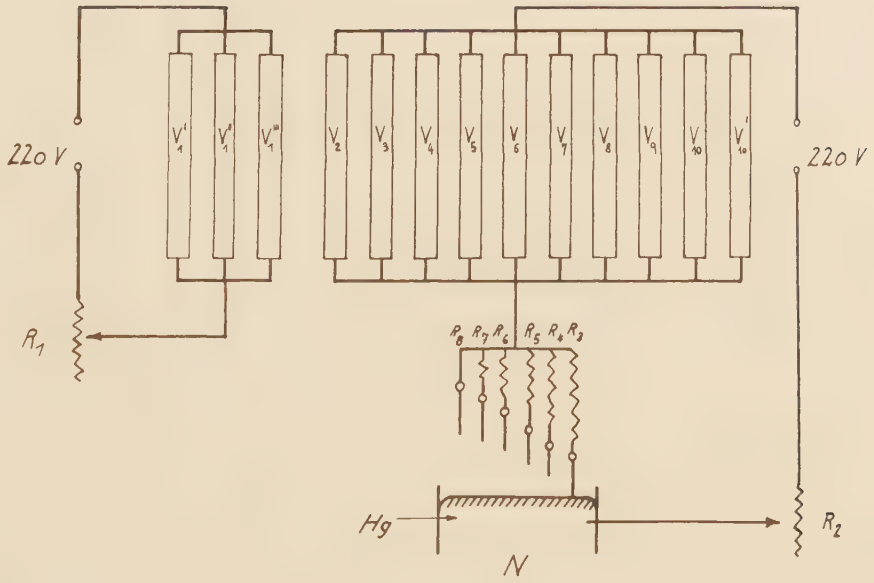
Das Lösungsmittel zur Speisung der Dialysatkammern aller Trennzellen befindet sich in einem grossen, als Mariottesche Flasche ausgebildeten Behälter Lm, dem eine Ausgleichflasche Lm' zugeordnet ist. Die Leitung f versorgt alle Trennzellen mit frischem Lösungsmittel, während das in den Verdampfern zurückgewonnene Lösungsmittel durch Leitung c nach den Vorratsbehältern zurückgeführt wird.

Der vollständige Apparat besteht also aus 8 normalen und 2 nach Fig. 3) für den Anschluss von Kolben und Vorlage abgeänderten Stufen.

2. Die elektrische Schaltung.

Fig. 4) zeigt die elektrische Schaltung. Der veränderliche Widerstand R_1 reguliert die Leistung der 3 Verdampfer V_1', V_1'' und V_1''' der ersten Stufe. Die 10 Verdampfer V_2 bis V_{10}' werden automatisch gesteuert. Wenn der Quecksilbermeniskus im Regler N tief steht, fliesst kein Heizstrom in dieselben. Beim Ansteigen des Quecksilbers tauchen die 6 mit Widerständen verbundenen Kontaktstifte einer nach dem andern ein. Es wird nacheinander auch durch die Widerstände R_3, R_4, R_5 ... Strom fliessen, sodass die Verdampfung in $V_2 - V_{10}'$ mit steigendem Hg-Niveau zunimmt. Maximale Leistung wird bei der höchsten Lage des Quecksilbers erreicht. Sie kann durch den Vorschaltwiderstand R_2 begrenzt werden.

Fig. 4


220 V
220 V
V_1^I
V_1^{II}
V_1^{III}
V_2
V_3
V_4
V_5
V_6
V_7
V_8
V_9
V_{10}
V_{10}^I
R_1
R_8 R_7 R_6 R_5 R_4 R_3
Hg
N
R_2

3. Die Konstruktionselemente.

Unter den zahlreichen beim ersten Apparat verwendeten Bauelementen gibt es solche, die bei den neuen Apparaten unverändert übernommen werden konnten.

Andere Bauteile wurden durch verbesserte Konstruktionen ersetzt und finden sich an den neuen Apparaten nicht mehr. Für die genaue Beschreibung dieser Teile wird auf die Arbeit von Koestler verwiesen. Sie werden in den folgenden Abschnitten nur erwähnt, und es werden die Gründe angeführt, die ihren Ersatz durch Neukonstruktionen nötig machten.

a) Dialysierzellen.

Die ausführliche Beschreibung der Dialysierzellen findet sich in der Dissertation von Koestler, Seiten 62 ff. Zur Vermeidung von Missverständnissen sei erwähnt, dass dort ein System von mehreren zusammengeschalteten Dialysierzellen als Trennzelle bezeichnet wird, während in der vorliegenden Arbeit dafür der Ausdruck Z e l l g r u p p e Verwendung findet.

Die Zellen werden aus gestanzten Hartgummiplatten zusammengesetzt. Zwischen je 2 Platten wird als Dialysiermembran eine dünne Cellophanscheibe eingesetzt. In jeder Zelle fliesst Lösungsmittel von oben nach unten und auf der andern Seite der Membran Lösung von unten nach oben. Sämtliche Hartgummiplatten sind am Rande mit Umleitkanälen versehen, durch welche sowohl

der Dialysat- als auch der Restlösungsstrom so geführt wird, dass jede weitere Dialysierzelle wieder im richtigen Sinn durchströmt wird.

Die Umleitkanäle bieten der Strömung beträchtlichen Widerstand. Bei mehreren hintereinandergeschalteten Zellen muss ein grosses Druckgefälle angewendet werden, damit eine genügende Zirkulation stattfindet. Luftblasenbildung in den engen Kanälen führt zu Störungen, die schwer zu beheben sind, weil die Fehlerorte von aussen nicht beobachtet werden können.

In der Diss. von Koestler findet sich bereits ein Vorschlag zu einer neuen Plattenkonstruktion (Seite 103).

b) Verdampfer.

Die Einrichtungen zum Konzentrieren der Lösungen wurden so konstruiert, dass die Verdampfung der Lösungen bei gewöhnlichem Druck oder aber bei beliebig gewähltem Vakuum erfolgen kann.

Die Verdampfer bestehen aus drei konzentrisch angeordneten Glasröhren. Das innerste Rohr ist mit einem saugfähigen Zellulosegewebe überzogen und mit Transformatorenöl gefüllt. Es wird von innen durch einen Chrom-Nickel-Widerstandsdraht geheizt. Die zu verdampfende Lösung wird durch einen Trichter an den Zellulose-Mantel geführt und strömt diesem entlang von oben nach unten. Zwischen den beiden äusseren Rohren fliesst Kühlwasser. Das verdampfte Lösungsmittel kondensiert an der Innenwand des aus den zwei Rohren gebildeten

Kühlmantels. Ein Trichter am unteren Ende des Verdampfers trennt Kondensat und konzentrierte Lösung. Im Kopf des Verdampfers sitzt ein grosser Gummistopfen, der mit Bohrungen zur Durchführung des Heizkörpers und der Leitungen für Lösung und Vakuum versehen ist (vergl. Koestler, Seite 71 und Fig.41).

Diese Verdampfer gaben nach längerem Betriebe Anlass zu mancherlei Störungen. Die durch die Gummistopfen gebildeten Verschlüsse konnten wegen der drei Durchführungsleitungen nicht fest genug eingepresst werden und lockerten sich im Betrieb häufig, sodass Undichtheiten entstanden.

Die oben einfliessenden Lösungen spritzen in dem grossen Hohlraum des Trichters herum, wobei einzelne Tröpfchen an die Kühlwand, sowie in die Vakuumleitungen gelangen konnten. Durch das Heizrohr wurde auch der Trichterraum erwärmt, sodass die Spritzer eindunsteten. Bei der Trennung der Stoffe Natriumchlorid und Natriumsulfat bildeten sich grosse Salzkrusten, die dann bei genügender Ausdehnung die zufliessende Lösung an die Verdampferwand leiteten, sodass die gelösten Substanzen in das Lösungsmittelsystem gelangten.

Auch am unteren Lösungstrichter trat Krustenbildung auf, verursacht durch das Hinaufkriechen der warmen Lösung am äusseren Rand.

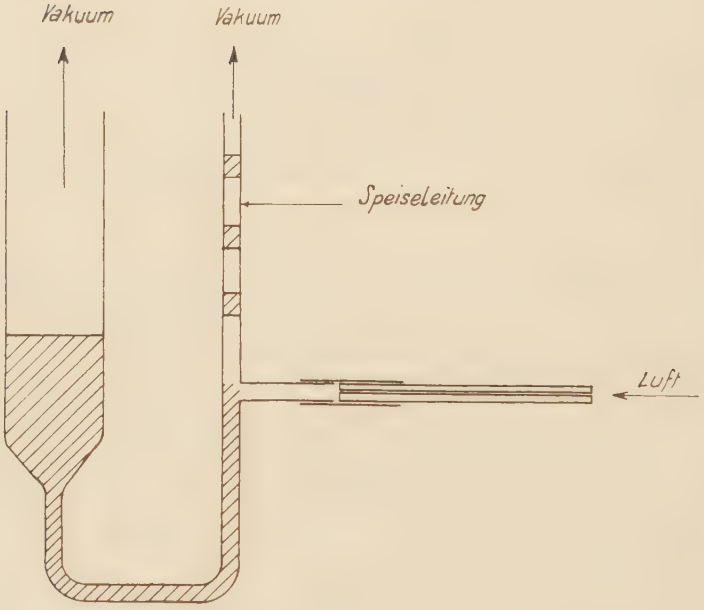
c) Pumpen.

Die unteren Tropfrohre der Verdampfer sind, wie aus Fig. 2) hervorgeht, unmittelbar mit den einzelnen Trennzellen

verbunden. Ihre gegenseitige Lage ist so gewählt, dass infolge des natürlichen Gefälles die Lösung in die Zellen und weiter durch diese zum Messgerät fliesst. Von hier aus muss sie auf die Höhe des nächsten Verdampfers gehoben werden. Diesem Zweck dienen in die Speiseleitung jedes Verdampfers eingeschaltete kleine Pumpen.

Ihre Wirkungsweise ist aus Fig. 5) ersichtlich.

Fig. 5



Das weite Rohr links ist mit seinem oberen Ende an den im Apparat herrschenden Unterdruck angeschlossen. Die Speiseleitung rechts, ein langes dünnes Glasrohr, mündet oben in den Verdampfer, wo ebenfalls Unterdruck besteht, da bei Betrieb des Apparates mit Vakuum alle Konstruktionselemente durch miteinander kommunizierende Entlüftungsleitungen verbunden sind. Denkt man sich das seitliche Ansatzröhrchen mit der Kapillare zunächst verschlossen, so steigt die Flüssigkeit in der Speiseleitung, bis sie das Niveau der Lösung links erreicht. Wird aber die Kapillare geöffnet, so dringt Luft ein, die sich in das Vakuum zu begeben sucht. Sie kann entweder durch die Speiseleitung in den Verdampferraum oder in das weite Rohr links gelangen. Auf dem letzten Weg hat sie den hydrostatischen Druck der Wassersäule zu überwinden. Sie steigt daher zum Verdampfer empor, wobei sie die an der Verzweigungsstelle nachdrängende Lösung in kleine Flüssigkeitssäulen zerbläst und mit nach oben nimmt. Sobald zuviel Flüssigkeit über die Verzweigung tritt, sodass die Summe aller gebildeten kleinen Säulen einen zu grossen hydrostatischen Druck bewirkt, wird die Lösung durch die einströmende Luft von der Verzweigungsstelle an zurückgedrängt und weitere Förderung zum Verdampfer unterbleibt, bis der Gegendruck in der Speiseleitung sich durch den Uebertritt der Lösung in den Verdampfer verkleinert. Trotzdem steigt die Luft im allgemeinen in der Verbindungsleitung zum linken Rohr nicht weit zurück, weil hier der wirksame Flüssigkeitsdruck rasch ansteigt, solange die Flüssigkeitssäule nicht weiter als bis zum linken Knie zurückgedrängt worden ist.

Zurücksteigen der Luft und damit verbunden Störung der guten Funktion der Pumpe kann nur eintreten, wenn zufolge irgendeiner Ursache der Unterdruck in der Apparatur nicht ausgeglichen ist, insbesondere wenn im linken Rohr besseres Vakuum herrscht als im Verdampfer.

Es muss weiter dafür gesorgt werden, dass die Kapillaren sich nicht verschmutzen können. Deshalb wird die Luft zuerst durch ein Wattefilter gesogen und über eine gemeinsame Sammelschiene allen Kapillaren zugeführt.

Dieselbe Einrichtung wäre auch verwendbar, wenn der Apparat ohne Unterdruck betrieben würde, mit der Aenderung, dass die Förderluft nun durch eine Druckpumpe in die Kapillaren gepresst werden müsste.

Zu erwähnen bleibt noch die selbsttätige Anpassung der Förderung an die vorhandenen Flüssigkeitsmengen. Voraussetzung ist dazu, dass die Kapillare normalerweise einen kleinen Luftüberschuss einlässt. Dann ermöglicht der bei grossen Mengen Flüssigkeit im linken Rohr zunehmende hydrostatische Druck das Mitführen einer längeren Säule auf der andern Seite.

Der Betriebsunterdruck in der Apparatur wird durch eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe aufrecht erhalten. Er beträgt 80-100 mm Hg.

Diese Art der Vakuumerzeugung bewährte sich im Betriebe nicht. Wasserstrahlpumpen verändern ihre Saugleistung mit steigendem oder fallendem Druck in der Leitung. Das Vakuum

im Apparat stellt sich als Gleichgewicht zwischen Saugung der Pumpe und Menge der einströmenden Luft für die Verdampferpumpen ein. Bei höherer Saugleistung verschiebt sich das Gleichgewicht nach höherem Unterdruck. Für das Arbeiten der Verdampferpumpen sind kleinere Unterdruckschwankungen belanglos, nicht aber für die Einstellvorrichtungen der Dialysatströme, wie im nächsten Abschnitt dargelegt werden soll.

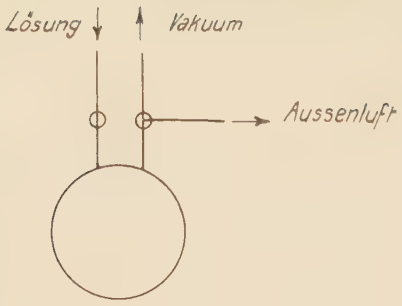
d) Die Einstellvorrichtungen.

An den zahlreichen Stellen in der Apparatur, wo Lösungsströme auf verschiedene, konstante Geschwindigkeiten einzustellen sind, finden sich in den betreffenden Leitungen kurze Stücke aus Vakuumschlauch, die durch Quetschhähne zusammengedrückt werden. Zur Verwendung gelangen gewöhnliche käufliche Präzisionsquetschhähne, die auch bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen zum Regulieren der Gasströme dienen. Nach einiger Uebung gelingt es leicht, die Geschwindigkeiten der Lösungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1/4 Tropfen pro Minute einzureglieren.

Da, wo es sich darum handelt, Leitungen entweder abzustellen oder ganz zu öffnen, werden Glashahnen benützt.

Fig. 6) zeigt die Schaltung, die überall angewendet wird, wo im Betrieb Kolben, Flaschen oder dergleichen entleert oder neu gefüllt werden müssen.

Fig. 6



Die Geräte sind mit einem einfachen und einem Dreiweghahn versehen. Dieser verbindet wahlweise den Behälter mit der Unterdruckleitung oder mit der Aussenluft. Soll der Behälter entfernt werden, so wird der einfache Hahn geschlossen und der Dreiweghahn auf Verbindung mit der Aussenluft gestellt. Beim Wiederanbringen stellt man den Dreiweghahn auf Verbindung mit dem Vakuum und öffnet den einfachen Hahn. So können Apparateteile ausgewechselt werden, ohne dass im übrigen der Lauf des Dialysators irgendwie beeinträchtigt wird.

Die Regulierung mittels Schraubenquetschhähnen schien anfänglich den Anforderungen an genaue Einstellung zu entsprechen. Sie versagte aber völlig, als Schwankungen des Betriebsvakuums, verursacht durch ungleichmässige Saugleistung der Wasserstrahlpumpe im Apparat auftraten.

Alle Gummischläuche in der Apparatur standen unter Vakuum. Zur Pressung durch den Metallbügel addierte sich der äussere Luftdruck und dieser wirkte umso stärker, je geringer der Unterdruck im Schlauch war. Somit wiesen alle Reguliervorrichtungen am Dialysator eine höchst unerwünschte Abhängig-

keit von den Druckschwankungen im Wasserleitungsnetz auf. Erschwerend wirkte die Tatsache, dass die Abhänigkeit durchweg gleich gerichtet war, sodass sich ein kleiner Effekt an sämtlichen Reglierstellen summierte.

e) Die Messgeräte.

Als Kontrollgeräte für die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten dienen Tropfenzähler T. (Fig. 7).

Fig. 7

Die Lösung tritt in das seitlich eingeschmolzene, rechtwinklig abgebogene Rohr ein und tropft aus dem verjüngten Röhrchen im Innern herab. Der Ansatz oben wird mit der Unterdruckleitung

des Apparates verbunden. Vor dem Einbau findet eine Eichung der Tropfer statt, indem die Tropfenzahlen für bekannte Flüssigkeitsmengen bestimmt werden. Im Betrieb dient eine Stoppuhr zum Feststellen der Anzahl Tropfen pro Minute. Damit lässt sich jederzeit sofort beurteilen, ob die zu Beginn eines Versuches eingestellte Strömungsgeschwindigkeit noch dem Sollwert entspricht, und es ergibt sich auch die Anzahl Kubikzentimeter Lösung, die in der Zeiteinheit durchfliesst.

f) Die Einrichtung zur Erzielung konstanter Niveaus.

Aus Fig. 3) lässt sich entnehmen, dass das Lösungsmittel, aus der Flasche Lm kommend, sämtliche Dialysatkammern in Parallelschaltung durchfliesst und dann in die bei den Tropfern T angebrachten Einstellvorrichtungen gelangt. Für die Durchflussgeschwindigkeit ist der Unterschied in den Niveaus des Lösungsmittels in der Flasche Lm und an der Austrittstelle in den Tropfern massgebend. Ohne besondere Vorrichtungen würde sich in dem Masse, wie das Niveau in der Flasche absinkt, der wirksame Druck bei den Quetschhähnen fortwährend verkleinern und damit die Geschwindigkeit der Dialysatströmung abnehmen.

Der eigentliche Lösungsmittel-Vorratsbehälter ist deshalb als Mariottesche Flasche ausgebildet. (Koestler S.81). Die Einrichtung arbeitet befriedigend, solange der Abfluss in den Apparat grösser ist als der Zufluss in den Behälter Lm. Es kann aber bei gewissen Betriebszuständen von den Verdampfern

mehr Kondensat zurückgeliefert werden, als in die Dialysatkammern abfliesst. In diesem Falle steigt der hydrostatische Druck im Lösungsmittelsystem an.

g) Der Niveauregler.

Die Wirkungsweise des Reglers im Kreislauf der Zelle Z_1 wurde bei der Beschreibung der Schaltung besprochen. Die Konstruktion ist bei Koestler, S. 75, beschrieben. Es sei nur erwähnt, dass die Steuerung etwas zu träge arbeitete und dass das Quecksilber im Regler wegen starker Funkenbildung bei den Schaltvorgängen nach kurzen Betriebszeiten ausgewechselt werden musste.

Anmerkung.

Die Anordnung der verschiedenen Konstruktionselemente am Dialysator lässt sich aus Abbildung 9 in der Arbeit von Koestler ersehen.

IV. Konstruktive Verbesserungen der neuen Apparate.

1. Die Schaltung der Flüssigkeitsströme.

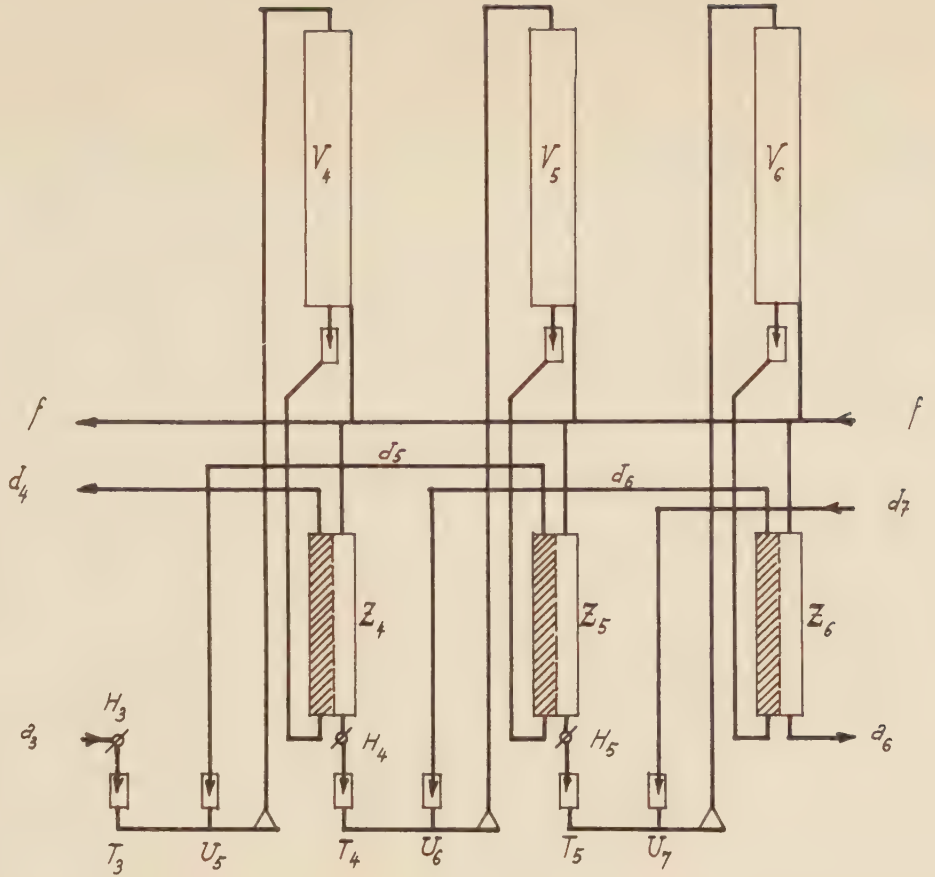
Bei der von Koestler angewendeten Schaltung der Flüssigkeitsströme konnte entweder die Strömungsgeschwindigkeit in allen Dialysatkammern gleich gewählt werden; dann nahm die Geschwindigkeit des Restlösungsstromes von Zelle Z_{10} bis Z_1 stark zu, oder es konnte die Geschwindigkeit des Restlösungsstromes konstant gehalten werden; dann musste die Geschwindigkeit in den Dialysatkammern von Stufe 1 bis 10 zunehmen.

Für viele Probleme ist es erwünscht, in allen Stufen sowohl die Restlösungsgeschwindigkeiten, wie die Dialysatgeschwindigkeiten unter sich gleich gross zu wählen. Aus diesem Grunde wurde eine neue Schaltung eingeführt.

Diese Schaltung ist in Fig. 8) dargestellt. Das Schema zeigt ausser den Zellen, Verdampfern und Verbindungsleitungen auch die Anordnung der Pumpen, Messvorrichtungen und Einstellgeräte. Man erkennt, dass nicht nur wie beim ersten Apparat alle Dialysat- sondern auch alle Restlösungsleitungen d Tropfer zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit erhielten. Diese Messgeräte werden im folgenden mit dem Buchstaben U bezeichnet.

Die Restlösungen werden in die nächstvorderen Stufen zurückgeführt, aber nicht unmittelbar in die Zellen geleitet, sondern vorerst durch die zugehörigen Verdampfer geschickt.

Fig. 8

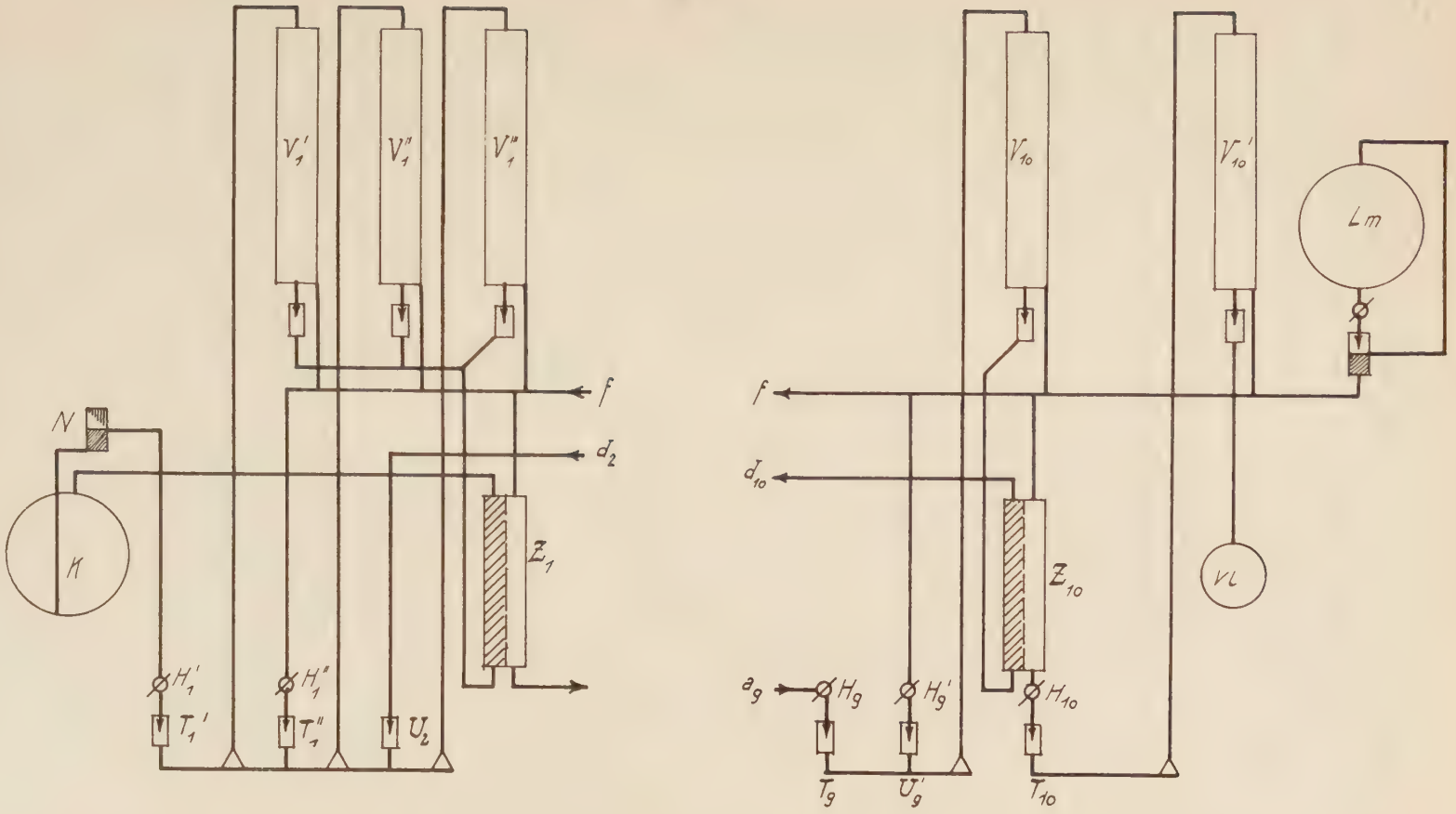


Zur Aufnahme der Kondensate aus den Verdampfern, wie auch zur Speisung der Dialysatkammern dient eine einzige, in geeigneter Höhe angebrachte Sammelleitung f.

Die nicht besonders bezeichneten Tropfer unten an den Verdampfern dienen lediglich zur Kontrolle, ob die Heizkörper mit einer genügenden Menge Lösung bespült werden, sodass das Verbrennen der Zelluloseüberzüge verhindert wird. Messungen der Strömungsgeschwindigkeit finden hier nicht statt.

Kolben und Vorlage wurden bei den neuen Apparaten gemäss Fig. 9) angeschlossen. Wie ersichtlich, sind in der ersten Stufe drei Verdampfer parallel geschaltet und der Zelle Z_1 zugeordnet. Die Lösung gelangt vom Kolben in die drei Verdampfer V_1', V_1'' und V_1''' und von da in die Zelle Z_1. Bei Tropfer T_1' kann die Strömungsgeschwindigkeit durch diese Zelle eingestellt werden. Von hier gelangt die Lösung in den Kolben K zurück. Die erste Stufe erhält einen beständigen Zustrom durch die Leitung d_2 aus der zweiten Stufe des Apparates. Damit das Lösungsniveau im Kolben konstant bleibt, muss die zuströmende Flüssigkeit weggedampft werden. Diesem Zwecke dienen die drei parallel geschalteten Verdampfer, deren Leistung mit Hilfe des Niveaureglers N in Abhängigkeit von der Menge der zufliessenden Lösung verändert wird. Wenn der Zustrom durch Leitung d_2 gross ist, steigt das Lösungsniveau im Kreislauf Kolben-Verdampfer-T_1'-Kolben zunächst etwas an. Im Regler N wird dadurch ein Schwimmer angehoben, der verschiedene Kontakte betätigt und dadurch die Leistung der Ver-

Fig. 9


V_1'
V_1''
V_1'''
f
d_2
N
M
Z_1
H_1'
H_1''
T_1'
T_1''
U_2
V_{10}
V_{10}'
Lm
f
d_{10}
Z_{10}
Vl
a_9
H_9
H_9'
H_{10}
T_9
U_9'
T_{10}

dampfer V_1 verstärkt. Der umgekehrte Effekt tritt ein, wenn Leitung d_2 wenig Flüssigkeit liefert. Auf diese Weise passen sich die Verdampfer selbsttätig den zur Verfügung stehenden Lösungsmengen an.

Die Geschwindigkeit der Zirkulation im Kreislauf Kolben-Verdampfer-Kolben kann bei T_1'' eingestellt werden. Sie wird so hoch gewählt, dass die drei Verdampfer V_1 auch dann noch genügend mit Flüssigkeit versorgt werden, wenn der Zufluss durch d_2 gering ist.

Die Vorlage Vl wird unter Zwischenschaltung des Verdampfers V_{10}' an die Zelle Z_{10} angeschlossen.

Die Frage, ob die Schaltung die Einstellung gleicher Strömungsgeschwindigkeiten in allen Dialysatkammern einerseits, in sämtlichen Restkammern anderseits zulässt, wird durch die folgende Betrachtung entschieden.

Die Abkürzungen bedeuten:

D = Dialysatlösung

R = Restlösung

v_D = Geschwindigkeit der Dialysatlösung

v_R = Geschwindigkeit der Restlösung

Es seien die D-Quetschhähne H_3, H_4, H_5 in Fig. 8) so eingestellt, dass sie je 1,5 ccm Flüssigkeit pro Minute durchlassen. Anderseits sei die Leistung der Verdampfer V_4 bis V_6 genau so gross, dass pro Minute 1,5 ccm verdampft werden. Leitung d_7 führe keine Lösung zu. Unter diesen Bedingungen fliesst nichts in Zelle Z_6, weil der Verdampfer V_6 die gesamte zu-

fliessende Flüssigkeitsmenge beseitigt. Da Z_6 keinen Zufluss erhält, kann Leitung d_6 nichts nach Stufe 5 zurückführen. Hier strömen 1,5 ccm Lm* zu; Verdampfer V_5 beseitigt 1,5 ccm/Min. Es kann keine Flüssigkeit in die Zelle Z_5 gelangen. Dieselbe Ueberlegung kann für jede weitere Stufe durchgeführt werden, und man erhält das Resultat, dass in diesem Spezialfall $v_R = 0$ wird.

Anders aber, wenn Leitung d_7 eine gewisse Menge Lösung nach Stufe 6 zurückschickt. Da Verdampfer V_6 genau soviel Flüssigkeit verdampft als bei Tropfer T_5 zuströmt, gelangt die Lösung der Leitung d_7 mengenmässig unverändert in die Zelle Z_5. In Leitung d_6 herrscht somit dieselbe Strömungsgeschwindigkeit wie in Leitung d_7. In Stufe 5 sind dieselben Bedingungen wie in Stufe 6. Die Lösung wird auch hier in der Menge nicht verändert. Dasselbe gilt für Stufe 4. Man erkennt, dass v_R in sämtlichen Kammern denselben Wert behält.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn die Heizung so eingestellt wird, dass jeder Verdampfer nur 1,4 ccm pro Minute verdampft. Bei dieser Leistung liefert V_6 0,1 ccm Lösung in die Zelle Z_6. 0,1 ccm verlassen die Kammer als Rückstrom durch Leitung d_6 und gelangen nach Stufe 5. Verdampfer V_5 erhält einen Zustrom von 1,6 ccm; er verdampft davon 1,4 ccm. 0,2 ccm gelangen durch Zelle Z_5 nach Stufe 4 usw. Der Lösungsstrom nimmt in jeder Stufe um den gleichen Betrag zu und weist in d_4 gegenüber demjenigen in d_7 eine Vermehrung um 0,3 ccm auf.

*) Lm = Lösungsmittel.

Es ergibt sich die für die Einstellung des Apparates wichtige Beziehung:

Restlösungsmenge = Summe aller zufliessenden minus Summe aller verdampften Flüssigkeitsmengen

Da bei unveränderten Leitungsquerschnitten die Strömungsgeschwindigkeiten den Flüssigkeitsmengen proportional sind, können statt der Mengen die Geschwindigkeiten eingesetzt werden.

Fig. 10) zeigt die Strömungsverhältnisse in schematischer Darstellung. Es ist:

$$v_{R_4} = v_{R_7} + (v_{D_3} + v_{D_4} + v_{D_5}) - (v_{D_3} + v_{D_4} + v_{D_5})$$

Wenn

$$(v_{D_3} + v_{D_4} + v_{D_5}) - (v_{D_3} + v_{D_4} + v_{D_5}) = 0$$

ist

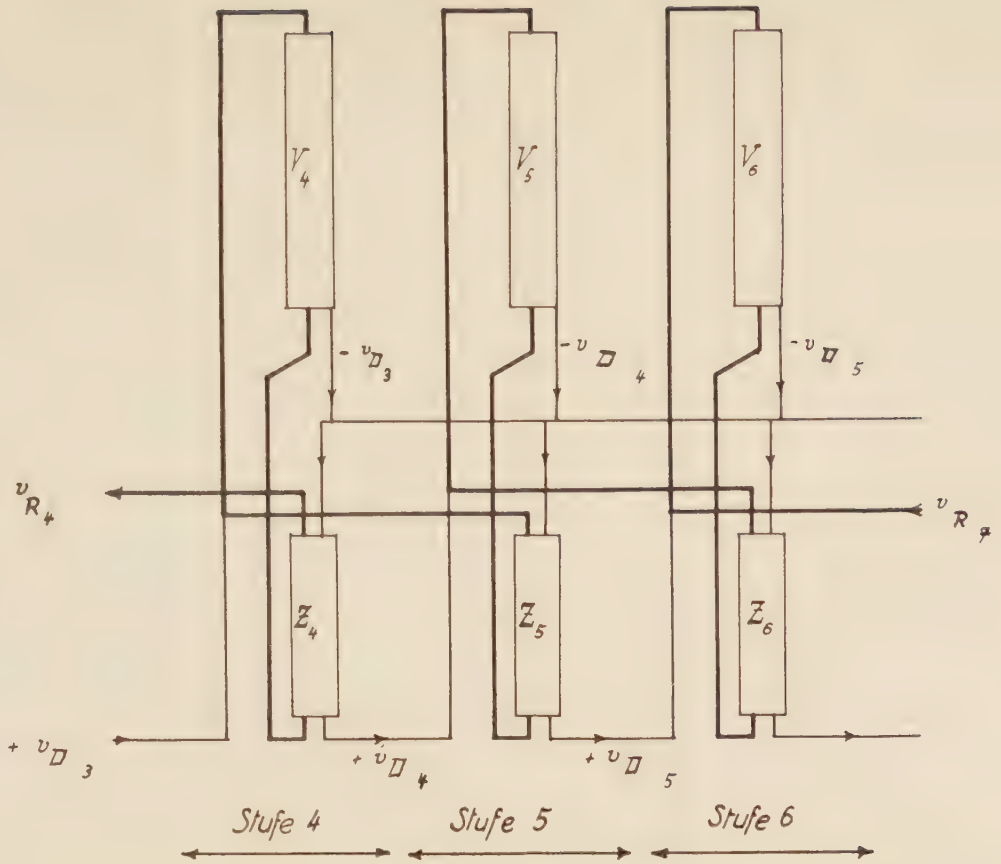
$$v_{R_4} = v_{R_7}$$

das heisst:

v_R bleibt durch alle Stufen hindurch konstant.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass es bei dieser Schaltung möglich ist, sowohl in allen Dialysat- als auch in allen Restlösungszellen gleiche Strömungsgeschwindigkeiten einzustellen. Da in jeder Stufe die gleiche Menge Lm zufliesst, müssen alle Verdampfer eine gleich grosse Flüssigkeitsmenge beseitigen. Sie können deshalb gleich dimensioniert sein und in Parallelschaltung an dieselbe Stromquelle angeschlossen werden.

Fig. 10


V4
V5
V6
- vD3
- vD4
- vD5
vR4
vR7
Z4
Z5
Z6
+ vD3
+ vD4
+ vD5
Stufe 4
Stufe 5
Stufe 6

Für die betriebsmässige Einstellung der Apparate mit der neuen Schaltung ergibt sich die einfache Regel, dass die Leistung der Verdampfer V_2 bis V_{10} so zu bemessen ist, dass die gesamte bei den Tropfern T_2 bis T_{10} zufliessende Flüssigkeitsmenge verdampft wird. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann v_R bei Tropfer U_9' (Fig. 9) beliebig eingestellt werden und bleibt bis zum Ausfluss in Tropfer U_2 konstant.

Es sei noch bemerkt, dass es für den Anschluss der Leitungen d, welche die Restlösungsströme führen, noch sehr viele Möglichkeiten gibt. Die Leitungen aller Stufen können vereinigt und durch eine gemeinsame Leitung nach dem Kolben zurückgeführt werden. Es können aber auch, wie in Fig. 1) gezeichnet, alle Restlösungen um eine Stufe zurückgeführt und mit den dort strömenden Lösungen vereinigt werden.

Die erste Anschlussart ergibt eine sehr einfache, klare Schaltung. Da in jeder Stufe alles, was nicht dialysiert, zum Ausgangspunkt des trennenden Systems zurückgeleitet wird, nimmt die Konzentration nach der Vorlage zu sehr rasch ab. Diese Schaltung liefert demnach reine Substanz in geringer Konzentration.

Die Konzentrationsverhältnisse bei der zweiten Anschlussart wurden bereits im II. Kapitel besprochen. Dadurch, dass die nicht dialysierenden Anteile der zweiten bis letzten Stufe im Apparat immer wieder durch Lösungskammern strömen, bevor sie in den Kolben gelangen, kann die in der Lösung befindliche Substanz besser ausgenützt werden. Die Konzentration

der Lösungen in Richtung nach der Vorlage fällt weniger rasch ab; somit gelangen grössere Stoffmengen in die Vorlage.

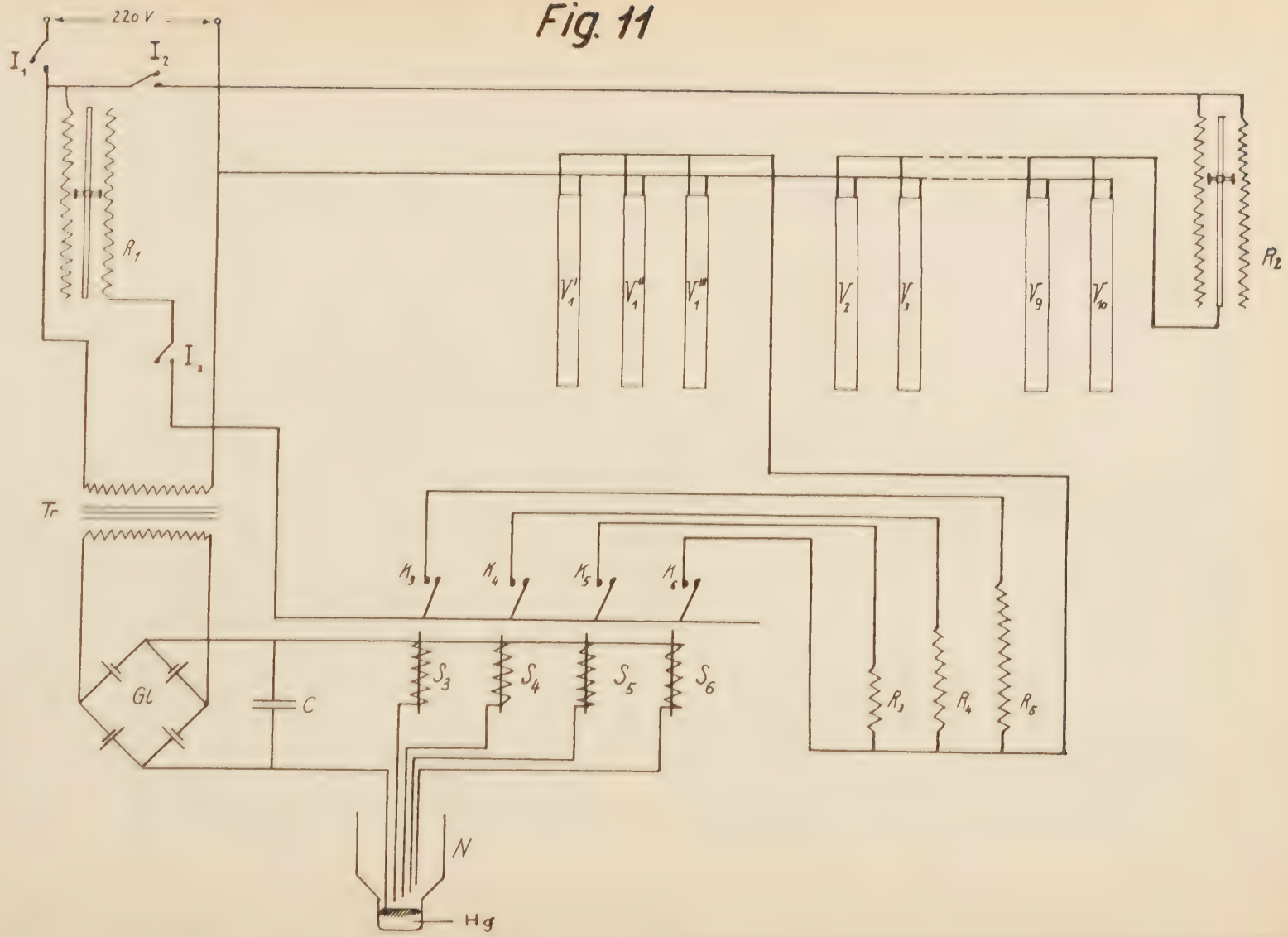
Es ist denkbar, dass bei Rückführung der Restlösungsströme um zwei oder mehr Stufen noch bessere Uebereinstimmung in den Konzentrationsverhältnissen der vereinigten Lösungen zu erreichen wäre. Zur Beurteilung dieser Frage müssten die Diffusionsgeschwindigkeiten von A und B, sowie der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten in den Kammern auf die Trennleistung der Zellen bekannt sein. Bei der Konstruktion eines Versuchsapparates für verschiedene Stoffe lässt sich nicht von vornherein entscheiden, welche Anordnung die beste Lösung darstellt.

2. Die elektrische Schaltung.

Fig. 11) zeigt die bei den neuen Apparaten angewendete Schaltung. Die Dialysatoren werden mit Wechselstrom von 220 Volt Spannung betrieben. Die 13 Verdampfer sind alle von gleicher Grösse und Leistung. Die Widerstände der Heizwicklungen betragen 540 Ohm. Die Verdampfer V_2 bis V_{10}' sind unter sich parallel und mit dem Schieberwiderstand R_2 in Serie geschaltet. Mit diesem Widerstand lässt sich die gesamte den 10 Verdampfern zugeführte Heizleistung in weiten Grenzen stufenlos verändern.

Die Verdampfer V_1', V_1'' und V_1''' werden, wie schon erwähnt, automatisch reguliert. Die Steuerung der verhältnismässig starken Ströme unmittelbar durch den Quecksilber-

Fig. 11


220 V
I1
I2
I3
R1
R2
V'1
V''1
V'''1
V2
V3
V9
V10
Tr
K3
K4
K5
K6
S3
S4
S5
S6
R3
R4
R5
Gl
C
N
Hg

Niveauregler hatte sich beim Apparat von Koestler nicht bewährt. Durch das starke Schaltfeuer verschmutzte sich die Quecksilberoberfläche ausserordentlich rasch. Bei den neuen Apparaten wurde zur Vermeidung dieses Uebelstandes eine Relaissteuerung eingebaut, die wie folgt arbeitet:

Im Transformator Tr wird die Netzspannung auf ca. 15 Volt herabgesetzt. Der Strom fliesst in den Gleichrichter Gl. Dessen positiver Pol ist mit dem längsten Kontaktstift im Niveauregler N verbunden. Der Niveauregler besteht aus einem zylindrischen, mit Zu- und Ableitungen für die zirkulierenden Lösungen bestehenden Gehäuse, in dem sich ein Schwimmergefäss aus Glas vertikal verschieben kann. Im Schema der elektrischen Schaltung ist nur der Schwimmer gezeichnet. Neben dem positiven Pol des Gleichrichters tauchen 4 weitere Kontaktstifte aus Platin in das Schwimmergefäss, dessen unteres verjüngtes Ende eine ungefähr 5 Millimeter hohe Schicht Quecksilber enthält . Jeder Kontaktstift ist mit der Magnetspule eines Relais verbunden. Von den Spulen fliesst der Strom zum negativen Pol des Gleichrichters zurück. Jedes Relais betätigt einen für 250 Volt und 6 Ampère dimensionierten Starkstromkontakt.

Steigt der Schwimmer in die Höhe, so stellt das Quecksilber Kontakt her zwischen dem Stift vom positiven Pol des Gleichrichters und dem längsten Kontaktstift der Relaisspulen. Spule S_3 wird erregt und schliesst den Kontakt K_3. Ueber den Widerstand R_5 erhalten die drei Verdampfer V_1', V_1'' und V_1'''

Heizstrom. Indem der Schwimmer weiter ansteigt, werden K_4, K_5 und K_6 betätigt, wobei jedesmal zum schon vorhandenen ein Zusatzstrom kommt. Sobald K_6 einschaltet, liegen die Verdampfer ohne Zwischenschaltung eines Widerstandes an der vollen Netzspannung und arbeiten mit voller Heizleistung, sofern der Vorschaltwiderstand R_1 ausgeschaltet ist. Dieser Widerstand dient dazu, den Regulierbereich der Steuerung den zu verdampfenden kleineren oder grösseren Lösungsmengen anzupassen.

Der Kondensator C verhindert Funkenbildung beim Austritt der Kontaktstifte aus dem Quecksilber und beugt so einer Verschmutzung der Quecksilberoberfläche vor.

Die Stromkreise der beiden Verdampfergruppen sind einzeln durch gewöhnliche Kippschalter abschaltbar.

Durch Betätigung des Hauptschalters I_1 wird der ganze Apparat stromlos.

Transformator, Gleichrichter und Relais sind in einem Holzgehäuse untergebracht, das mit einem Glasfenster versehen ist. Die Wirkungsweise der Relaissteuerung lässt sich so jederzeit leicht nachkontrollieren. Am Gehäuse sind ausserdem Umschalter und Anschlussklemmen angebracht, die erlauben, Stromstärke und Spannung jedes Kreises zu messen. Zur Messung dient ein Tavocord-Universalinstrument.

3. Die Dialysierzellen.

Die Ausgestaltung der Trennzellen ist für die Leistung des Verfahrens von grösster Bedeutung. Folgende Punkte müssen bei der Konstruktion berücksichtigt werden:

1) Die Dialyse ist ein langsam arbeitender Vorgang. Wenn in kurzer Zeit ansehnliche Mengen von Stoffen durch Dialyse getrennt werden sollen, muss eine sehr grosse Membranfläche zur Verfügung stehen.

2) Die Lösungen auf beiden Seiten der Membranen sind in ständiger Strömung begriffen. Während der Verweildauer eines Volumelementes der Lösung in der Kammer haben nur diejenigen Moleküle, die sich von vornherein sehr nahe an der Membran befinden, Gelegenheit, auf die andere Seite zu dialysieren. Weiter entfernte Moleküle können innerhalb der Verweilzeit die Membran gar nicht erreichen. Es hat demnach keinen Sinn, breite Kammern zu bauen; dies würde zu unnötig grossen toten Volumina führen. Die Kammern müssen im Gegenteil sehr schmal sein, das heisst ihre Wände müssen der Membran so nahe kommen, als dies ohne Behinderung der Strömung möglich ist.

3) Es ist wichtig, dass die Lösung nicht nur einen schmalen Bereich der Membran überstreicht, sondern über die ganze Fläche möglichst gleichmässig fliesst.

Diese Gesichtspunkte führten zu der im Folgenden beschriebenen Konstruktion.

Als Baumaterial für die Zellen dient Hartgummi, wie beim Apparat von Koestler. Da sich die Umleitung der Flüssigkeitsströme in Rinnen, die in die Platten eingesenkt waren, nicht bewährt hatte, wurden äussere Umströmleitungen aus Glas vorgesehen. Jede Platte trägt 4 Ansatzröhrchen, die mit rechtwinklig zueinander stehenden Bohrungen in Verbindung stehen. Je zwei Bohrungen münden auf derselben Breitseite der Platte. Die Ansatzröhrchen werden mit Picein in die Oeffnungen gekittet.

Fig. 12a) zeigt eine Platte von der Fläche gesehen, Fig. 12b) eine solche von der Seite.

Die Art, wie die Platten zu den Zellen zusammengefügt werden, ist aus Fig. 13) ersichtlich. Auf den weniger vorstehenden Rand der einen Platte wird ein weicher Gummiring gelegt. Darauf kommt eine runde Scheibe aus fehlerfreiem Cellophan. Dann wird die zweite Hartgummiplatte mit ihrem stärker vorstehenden Rand angefügt, welche ihrerseits auf der freien Seite wiederum einen Gummiring aufnehmen kann. So lassen sich beliebig viele Platten aneinanderfügen, wobei jede neu hinzukommende mit der letzten vorhandenen eine neue Zelle bildet. Die zusammengesetzten Platten werden in vertikaler Lage in ein Metallgestell eingesetzt, derart, dass die Gesamtheit aller Platten einen langen zylindrischen Körper bildet. Die eine der Endplatten liegt einer im Gestell fest angebrachten Metallscheibe an. Gegen die andere Endplatte drückt eine mittels einer sehr langen Schraubspindel verschiebbare Scheibe. Wird

Fig. 12a

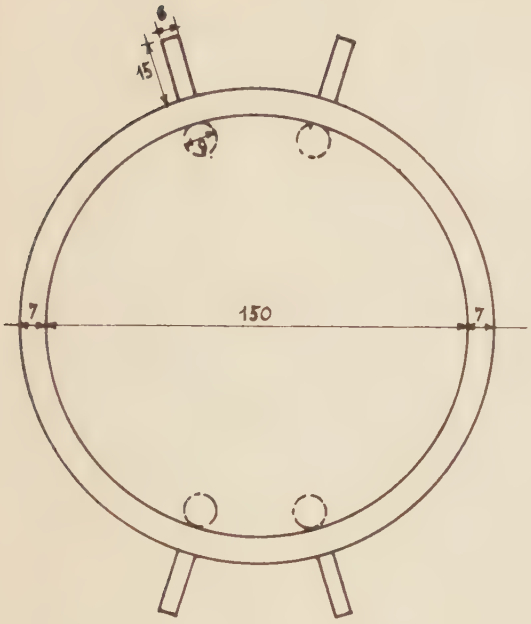


Fig. 12b

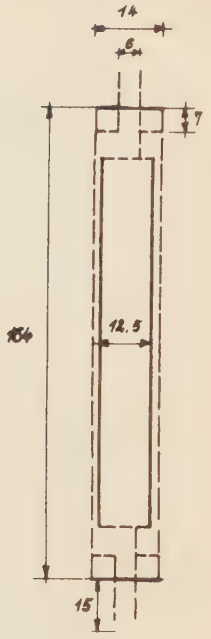


Fig. 13

Fig. 14

die Spindel durch Drehen angezogen, so wird auf den Plattenkörper ein Druck ausgeübt, sodass alle Gummiringe zusammengepresst werden und die Fugen zwischen den Platten abdichten.

Die Cellophanmembranen werden vor dem Einlegen zwischen die Platten mit formalinhaltigem Wasser durchtränkt, damit die durch Quellung bewirkte Formänderung nicht im Apparat stattfindet. Trotzdem ist es nicht möglich, die Cellophanscheiben so straff einzuspannen, dass sie von selbst in der Mittellage der Zellen verbleiben. Wenn der hydrostatische Druck auf den beiden Seiten der Membran nicht genau übereinstimmt -- was im Betrieb nie der Fall sein wird -- wird diese nach der Seite des geringeren Druckes durchgedrückt und liegt der Zellwand an. Die Lösung strömt dann ausschliesslich dem äusseren Rand entlang von der Eintritts- zur Austrittsöffnung, während in einem grossen Teil der mittleren Fläche keine Zirkulation stattfindet.

Um dies zu verhindern, wird in den Kammern, wo im Betriebe der kleinere Druck herrschen wird, ein Netz angebracht, das die ganze Wandfläche der Membran überdeckt. Es eignen sich für diesen Zweck sehr gut Filetnetze. (Fig. 14). Versuche von Rottenberg mit angefärbten Lösungen in einer Glaszelle haben ergeben, dass die Strömungsverhältnisse durch solche Netzeinsätze in hohem Masse verbessert werden. Die Fixierung der Netze in den Kammern erfolgt in äusserst einfacher Weise durch Ankleben mittelst eines Tropfens erweichten Piceins.

In einigen Fällen wurden die Netze beidseitig der Membran angebracht (Vergl. Versuche Nr. 3 - 21 in Abschnitt VI).

Je 9 Zellen sind zu einer Z e l l g r u p p e zusammengeschaltet und werden im Apparat einem Verdampfer zugeordnet. Was in den Schaltschemata als eine Zelle dargestellt wurde, bedeutet in Wirklichkeit eine ganze Gruppe in der Anordnung, wie sie aus Fig. 15) hervorgeht.

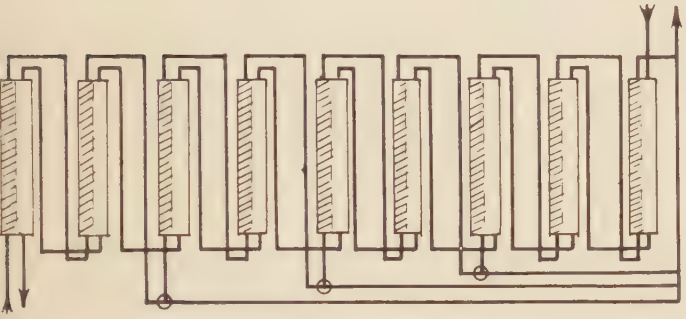


Fig. 15

Man erkennt, dass alle linken Kammern unter sich in Serie geschaltet sind. Dasselbe gilt für die rechten Kammern. Die wirksame Membranfläche der Gruppe beträgt das neunfache einer einzelnen Zelle. In den rechten, den Dialysatkammern, fliesst die Flüssigkeit von oben nach unten, in den linken, den Restlösungskammern dagegen von unten nach oben. Die nötigen Umleitungen werden von halbkreisförmig gebogenen Glasröhrchen von 5 Millimeter äusserer Weite gebildet, die vermittels Winkelstücken aus Glas und kurzer Schlauchverbindungen an die Ansatzröhrchen der Platten angeschlossen werden.

In den Umleitröhrchen jeder Zellgruppe sind je 3 Dreiweghähne angebracht. Diese ermöglichen eine Abstufung der Membranfläche innerhalb jeder Gruppe. Wird beispielsweise der

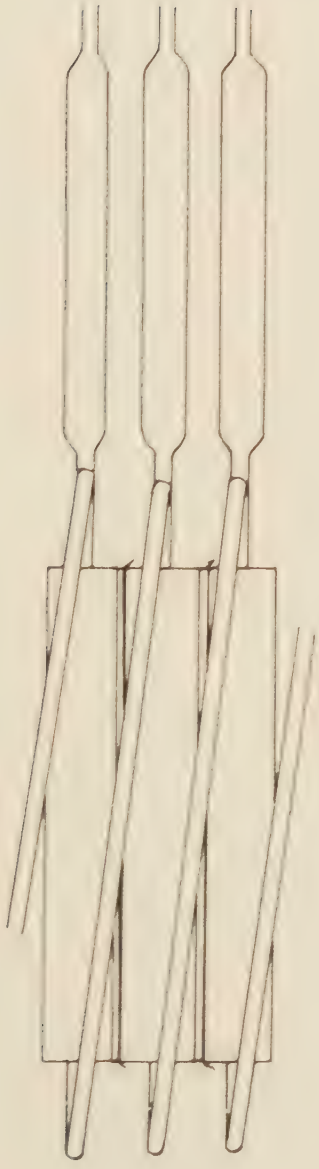
Hahn zu äusserst links im Schema um 180 Grad verstellt, so gelangt die Lösung aus der zweiten Zelle unmittelbar in das von der Gruppe wegführende Ableitungsrohr. Die Lösungskammern aller übrigen Zellen werden nicht mehr bespült. Das Lösungsmittel dagegen durchfliesst nach wie vor alle Zellen; es kann jedoch aus den stillgelegten Kammern nach kurzer Zeit keine Substanz mehr aufnehmen.

Durch einfaches Umstellen der entsprechenden Hähne lassen sich so im Betrieb 2, 4, 6 oder alle 9 Zellen einer Gruppe einschalten.

Fig. 16) zeigt drei Zellen einer fertig zusammengesetzten Gruppe. Jedem oberen Ansatz sitzt ein erweitertes Glasrohr auf. Dieses dient einerseits als Ausgleichbehälfer für die Lösung, mit der jede Zelle ganz gefüllt ist, und anderseits als Entlüftungsrohr. Damit nämlich eine einwandfreie Zirkulation der Flüssigkeiten durch die Zellen und Umleitröhren gewährleistet ist, muss überall im ganzen System der gleiche atmosphärische Druck vorhanden sein. Dadurch, dass die Entlüftungsröhren mit ihren oberen Enden an eine gemeinsame Sammelschiene angeschlossen werden, ist diese Bedingung erfüllt. Der ganze Apparat lässt sich sowohl mit geringem Ueberdruck, als auch mit Unterdruck betreiben.

Der ganze Plattenkörper eines Apparates besteht aus 10 Zellgruppen mit je 9 Membranen. Je 5 Gruppen sind in einem besonderen Eisengestell mit Einspannvorrichtung angebracht.

Fig. 16



Der Transport der Flüssigkeiten durch die Zellen wird durch ein Druckgefälle aufrechterhalten, welches dadurch entsteht, dass das Niveau der einströmenden Lösung ungefähr 5 cm höher liegt als dasjenige des Ausflusses in das Messgerät. In den Entlüftungsröhren auf den Zellen zeigt sich dann ein gleichmässiger Abfall des Flüssigkeitsniveaus von der ersten zur neunten Zelle, der umso grösser wird, je grösser der innere Widerstand in den Zellen und Umleitröhren und je grösser die Strömungsgeschwindigkeit ist.

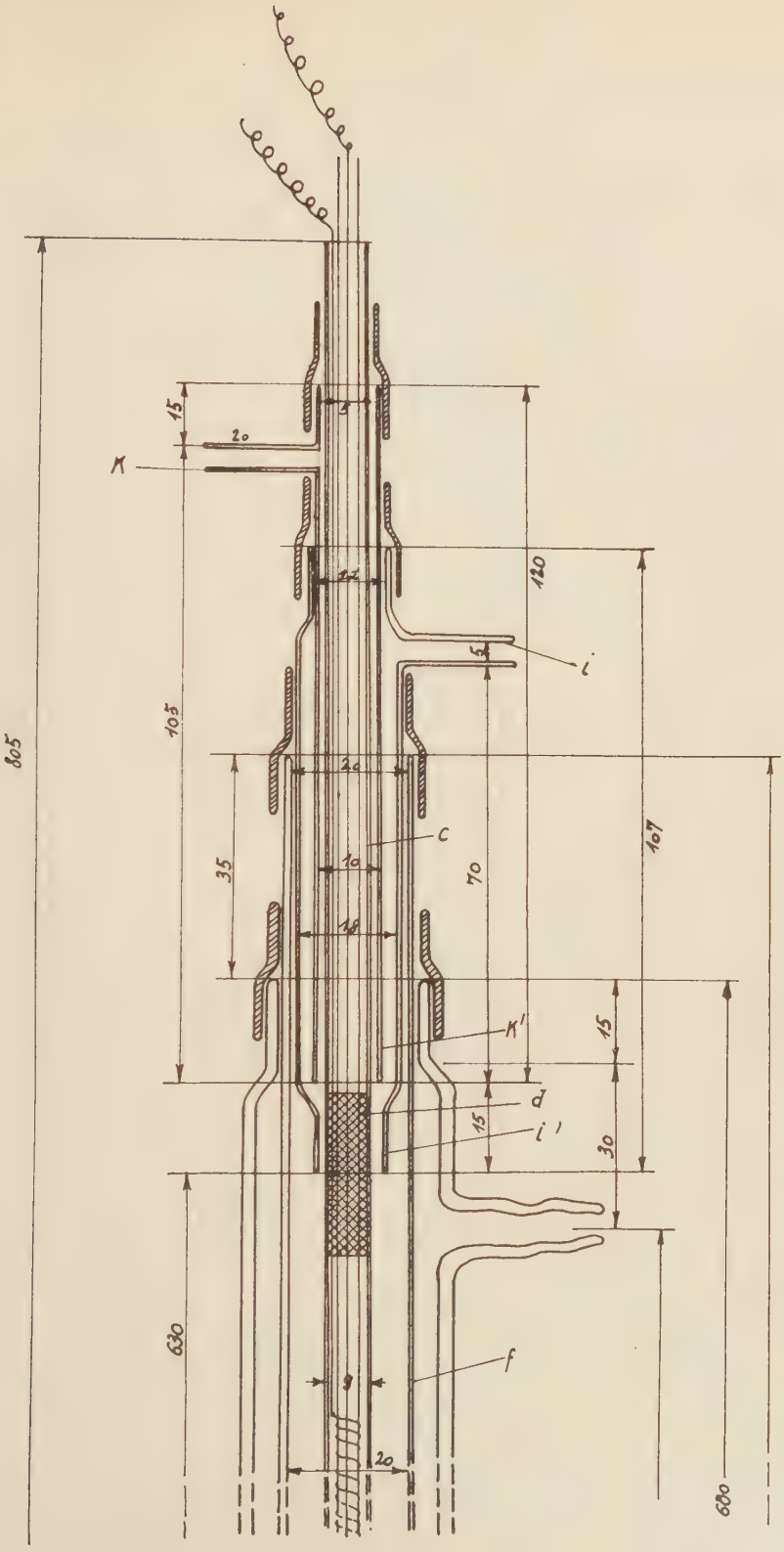
Tritt zwischen zwei Zellen eine zu grosse Niveaudifferenz auf, muss auf ein Hindernis im Strömungsweg geschlossen werden. Es genügt zum Beispiel das Vorhandensein einer Luftblase in den engen Ableit- und Umleitröhrchen. Luftblasen lassen sich leicht entfernen durch fortschreitendes Zusammendrücken eines in der betreffenden Leitung liegenden Gummischlauches. Bei richtiger Ausführung entstehen starke, stossweise Verschiebungen der Flüssigkeitssäulen in den Röhren, die die Luftblasen zu den erweiterten Stellen mitnehmen, worauf diese von selbst an die Oberfläche steigen.

Die beschriebenen Dialysierzellen bewährten sich sehr gut. In zweijährigem Betrieb wurden keine Nachteile festgestellt, die eine Umkonstruktion nahelegten.

4. Die Verdampfer.

Die Konstruktion der neuen Verdampfer lehnt sich stark an diejenige der bei der Apparatur von Koestler verwendeten an. Fig. 17) zeigt einen neuen Verdampfer im Längsschnitt.

Fig. 17



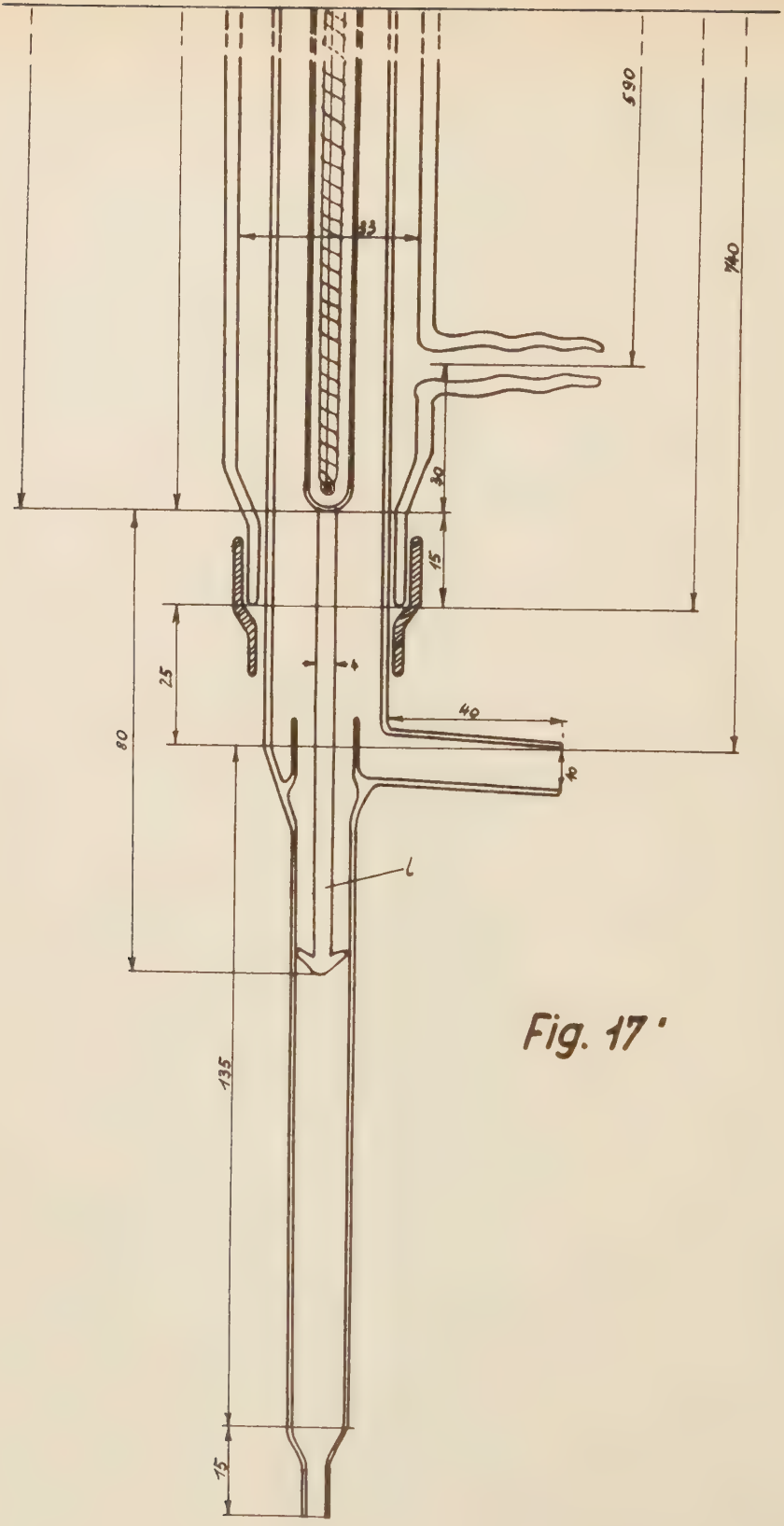


Fig. 17'

Er weist folgende Aenderungen gegenüber der früheren Konstruktion auf:

1. Die Einführungsröhren für Lösung und Vakuum sind konzentrisch angeordnet. Die Fixierung aller Röhren erfolgt durch übergezogene Gummischlauchstücke und Drahtligaturen. Dadurch wird der Gummistopfen unnötig. Die zu konzentrierende Lösung wird durch das Rohr k eingeführt. Sie umspült das Heizrohr c und wird beim Austritt aus k' vom Zelluloseüberzug d aufgesogen. Der Anschluss des Vakuums erfolgt an das Rohr i. Der Trichter i' steht durch 2 seitliche Löcher mit dem eigentlichen Verdampferraum zwischen Heizrohr und Kühlwand f in Verbindung. Die toten Räume sind gegenüber der früheren Konstruktion stark verkleinert. Es ist unmöglich, dass Lösung an die Kühlwand verspritzt werden kann.

2. Der Punkt, wo im Heizrohr die Wärmeentwicklung beginnt, wird tiefer gelegt. Die Heizwicklung beginnt 5 cm unterhalb der Ausmündung des Trichters i', die Oelfüllung 2 cm unterhalb desselben. Der Raum oberhalb des Zelluloseüberzuges wird durch die einströmende Lösung gekühlt, sodass kein Eindunsten von Lösungsspritzern stattfindet.

3. Das untere Trichterchen wird durch einen Glasfortsatz 1 am Heizrohr ersetzt. (Fig. 17). Dieser trägt seitliche Dornen, womit die Heizeinrichtung in der Mitte des Verdampfers zentriert wird.

Während mehrerer Versuche konnte die gute Bewährung der Neukonstruktion festgestellt werden. Kristallisation von

Salz trat selbst dann nicht mehr auf, wenn der Oelstand im Heizrohr über die Mündung des Trichters i' hinaufreichte.

4. Die Pumpen.

An den Pumpen im Apparat für die Flüssigkeitsförderung wurden keine Aenderungen vorgenommen. Dagegen wurde die das Betriebsvakuum erzeugende Wasserstrahlpumpe entfernt und durch eine Leybold-Chemikerpumpe ersetzt. Später wurde eine Wasserringpumpe grosser Leistung, der Maschinenfabrik Burckhardt, Basel, installiert; mit beiden Vakuumerzeugern blieb der Unterdruck im Apparat völlig konstant.

5. Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels mittels der Schraubenquetschhähne arbeitete unzuverlässig. Selbst dann noch, als der Unterdruck im Apparat konstant geworden war, traten an den Regulierstellen häufig Abweichungen der Strömungsgeschwindigkeit von 2 - 5 Tr/Min innerhalb von 12 Stunden auf, die auf Veränderungen der Elastizitätsverhältnisse des Gummis in den Druckstellen zurückzuführen waren.

Um von dem unzuverlässigen Reguliersystem abzukommen, wurden die Quetschhähne entfernt und durch Kapillaren ersetzt, die so dimensioniert waren, dass sie bei dem herrschenden hydrostatischen Druck der zu regulierenden Lösungen eben die richtige Durchflussgeschwindigkeit ergaben. Damit eine Regu-

lierung dennoch möglich sei, wurden die Tropfer in vertikaler Richtung verschiebbar angeordnet, was in einfachster Weise mit Hilfe von Wäscheklammern, die als Halter dienten, möglich war. In den Fällen, wo die Veränderung der wirksamen Druckhöhe allein einen zu kleinen Regulierbereich ergab, konnte dieser durch Einsetzen anders dimensionierter Kapillaren oder durch Parallel- und Serieschaltung beliebig erweitert werden.

Vor jede Kapillare wurde ein kleines Filter, bestehend aus einem erweiterten Glasrohr, in das ein Watteprop ziemlich fest gestopft wurde, geschaltet. Die Wattefilter verhinderten sehr wirksam eine Verstopfung der engen Kapillaren.

6. Die Einrichtung zur Erzielung gleichbleibender Niveaus.

Die Speisung der Lm - Leitungen erfolgt bei den neuen Apparaten von einem Gefäss aus, in dem das Niveau selbsttätig konstant gehalten wird. Die Einrichtung arbeitet nach dem Ueberlaufsystem. Von einer erhöht aufgestellten Vorratsflasche aus fliesst das Lösungsmittel in das in Fig. 18a) dargestellte Gefäss. Dessen unterer Ansatz ist mit der Leitung zum Apparat, der seitliche mit einer Pumpe wie sie für die Verdampferspeisung verwendet werden, verbunden. Durch das Tropfrohr fliesst Lm aus und zwar mehr, als im Dialysator benötigt wird. Da der Apparat nicht alles Lösungsmittel aufnehmen kann, füllt sich das Gefäss an bis zum seitlichen Ansatzrohr. Der Ueberschuss gelangt in die erwähnte Pumpe und von da in die Vorratsflasche zurück. Das Niveau bleibt

Fig. 18a

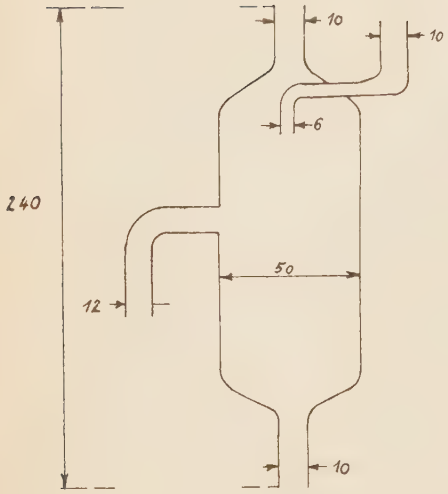
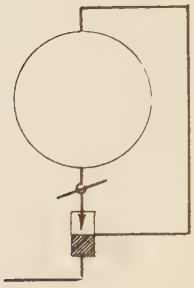


Fig. 18b



zwangsläufig auf der Höhe des seitlichen Ansatzes, auch wenn aus den Kondensatleitungen der Verdampfer mehr Lösungsmittel zurückgeliefert wird, als im Apparat verbraucht werden kann.

In den Schaltschemata wird die Einrichtung durch das Symbol der Fig. 18b) dargestellt.

7. Konstanthaltung des Restlösungsstromes.

Bei der Besprechung der Strömungsverhältnisse bei den neuen Apparaten wurde dargelegt, dass die Beziehung: Restlösungsmenge = Summe aller zufliessenden - Summe aller verdampften Flüssigkeitsmengen Geltung hat.

Daraus geht hervor, dass sich jede Aenderung in der Heizleistung der Verdampfer bei gleichbleibender Einstellung

der D - Ströme unmittelbar auf die Geschwindigkeit des Restlösungsstromes auswirken muss. Die Heizleistung der Verdampfer ändert sich dann, wenn die Spannung des speisenden Netzes Schwankungen aufweist. Die Wirkung von Spannungsänderungen sei anhand von Fig. 10) klargelegt. Es wird die Annahme gemacht, die Heizleistung der drei Verdampfer V_4, V_5 und V_6 sinke um einen kleinen Betrag ab. V_6 erhält die zu verdampfende Flüssigkeit + v_{D_5}. Wegen der verminderten Leistung vermag er diesen Zustrom nicht mehr vollständig zu beseitigen. Der Ueberschuss addiert sich zu v_R und gelangt nach Stufe 5. V_5 erhält also von vornherein eine zu grosse Menge Flüssigkeit zugeführt. Durch die stärkere Durchspülung mit kalter Lösung wird dem Heizkörper eine grössere Wärmemenge entzogen, die für die Verdampfung verloren geht. V_5 leistet schon etwas weniger als der verminderten Betriebsspannung entspricht. Wieder gelangt der Lösungsüberschuss zu v_R und nach der Stufe 4. Hier verstärkt sich der Effekt nochmals. Bei vielstufigen Apparaten kann er so gross werden, dass v_R in Stufe 1 Schwankungen bis zu 400 % aufweist.

Im Betrieb zeigte es sich, dass Abweichungen der Heizspannung um mehr als $\pm$ 1 Volt so starke Schwankungen von v_R zur Folge hatten, dass sogar schon mit einem 5-Stufenapparat ein Arbeiten mit exakt definierter Einstellung in Frage gestellt wurde.

Der Gedanke lag nahe, automatisch reglierte Verdampfer, wie sie im Kreislauf der Zellgruppe 1 angebracht waren, auch

zwischen die einzelnen Stufen zu verteilen und dadurch den Lösungsstrom in gleichmässigen Abständen immer wieder auf den Sollwert zu bringen. So entstand die Schaltung der Fig. 19). Die immer wiederkehrende Einheit im Apparat bildet nicht mehr die einzelne Zellgruppe mit dem zugehörigen Verdampfer, sondern die aus zwei vollständigen Stufen mit zusätzlichem Regulierverdampfer gebildete T r e n n g r u p p e . Zum Regulierverdampfer gehört ein einfacher Niveauregler mit 2 Kontakten, der entweder ein- oder ausschaltet und ein kleiner Ueberlauf, der für Tropfer U_5' konstantes Niveau herstellt.

Bei Tropfer U_5' wird der Restlösungsstrom auf den Sollwert einregliert. Dieser Tropfer bildet den Abfluss aus dem Regulierkreislauf. Den Zufluss bildet Leitung d_6. Sobald in dieser Leitung mehr Lösung zufliesst, als bei U_5' wegströmen kann, steigt das Niveau im Kreislauf Regulierverdampfer - Niveauregler - Ueberlauf an. Der Schwimmer steigt in die Höhe und macht Kontakt zwischen den beiden Stiften, sodass ein Relais zum Ansprechen kommt und den Verdampfer V_5' einschaltet (cf. auch Fig.20), welche die elektrische Schaltung zeigt). Dieser bleibt so lange in Tätigkeit, als das Niveau im Regler zu hoch steht. Der Regulierverdampfer wird umso häufiger eingeschaltet und bleibt umso länger in Tätigkeit, je grösser die bei Tropfer U_6 zufliessende überschüssige Lösungsmenge ist. Damit die Einrichtung wirksam sein kann, müssen

Fig. 19

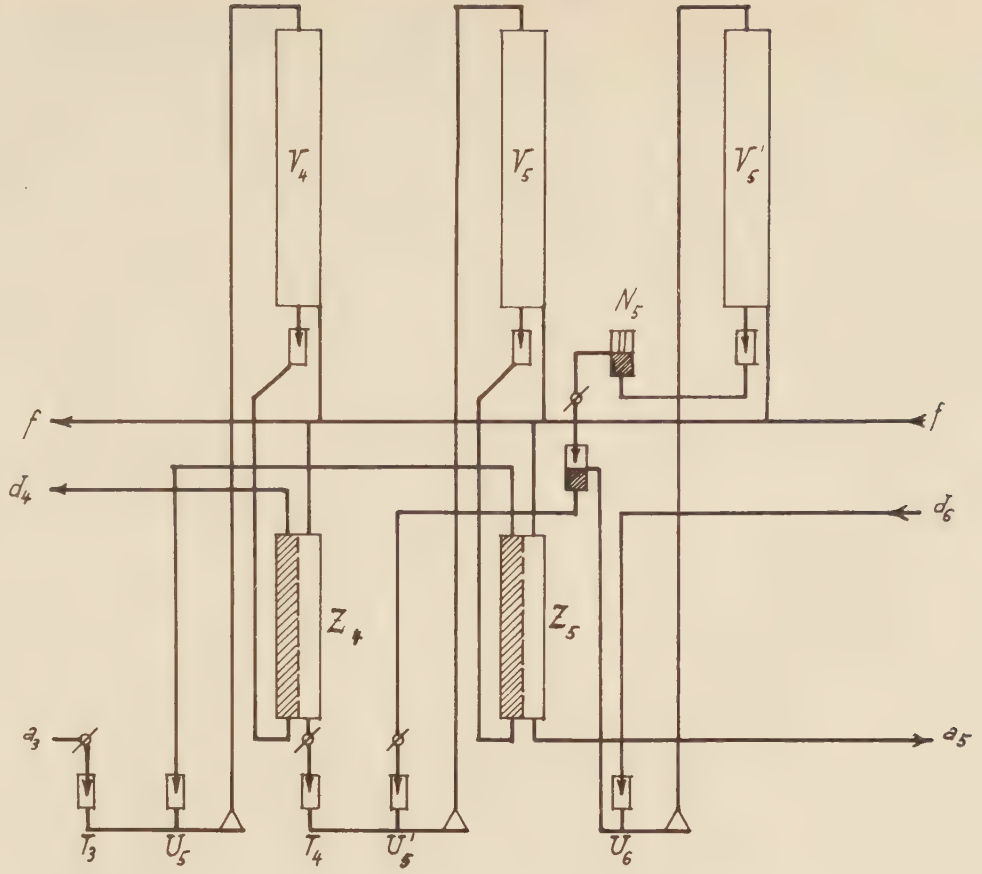
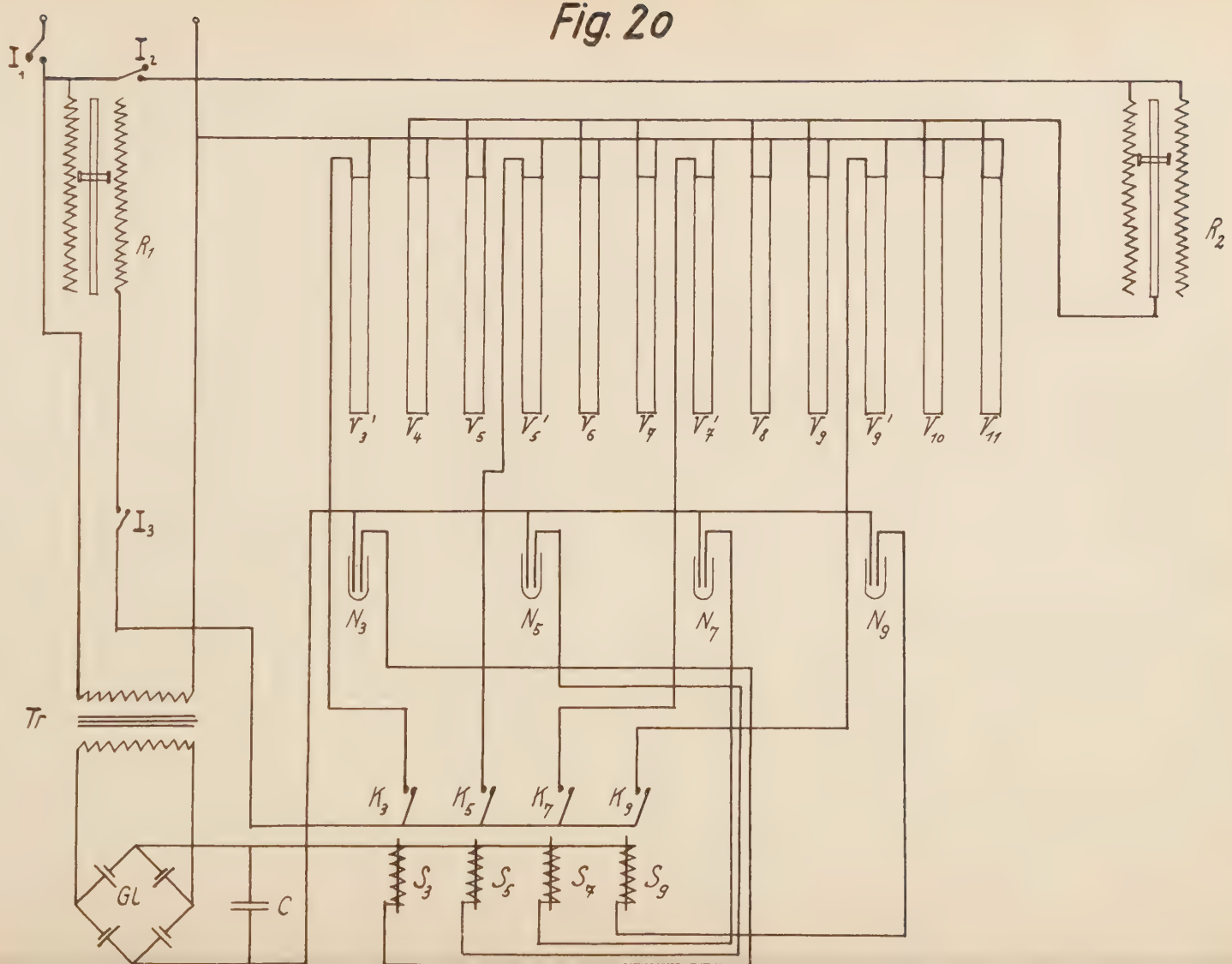


Fig. 20


I1
I2
I3
R1
R2
V3'
V4
V5
V5'
V6
V7
V7'
V8
V9
V9'
V10
V11
N3
N5
N7
N9
Tr
K3
K5
K7
K9
S3
S5
S7
S9
Gl
C

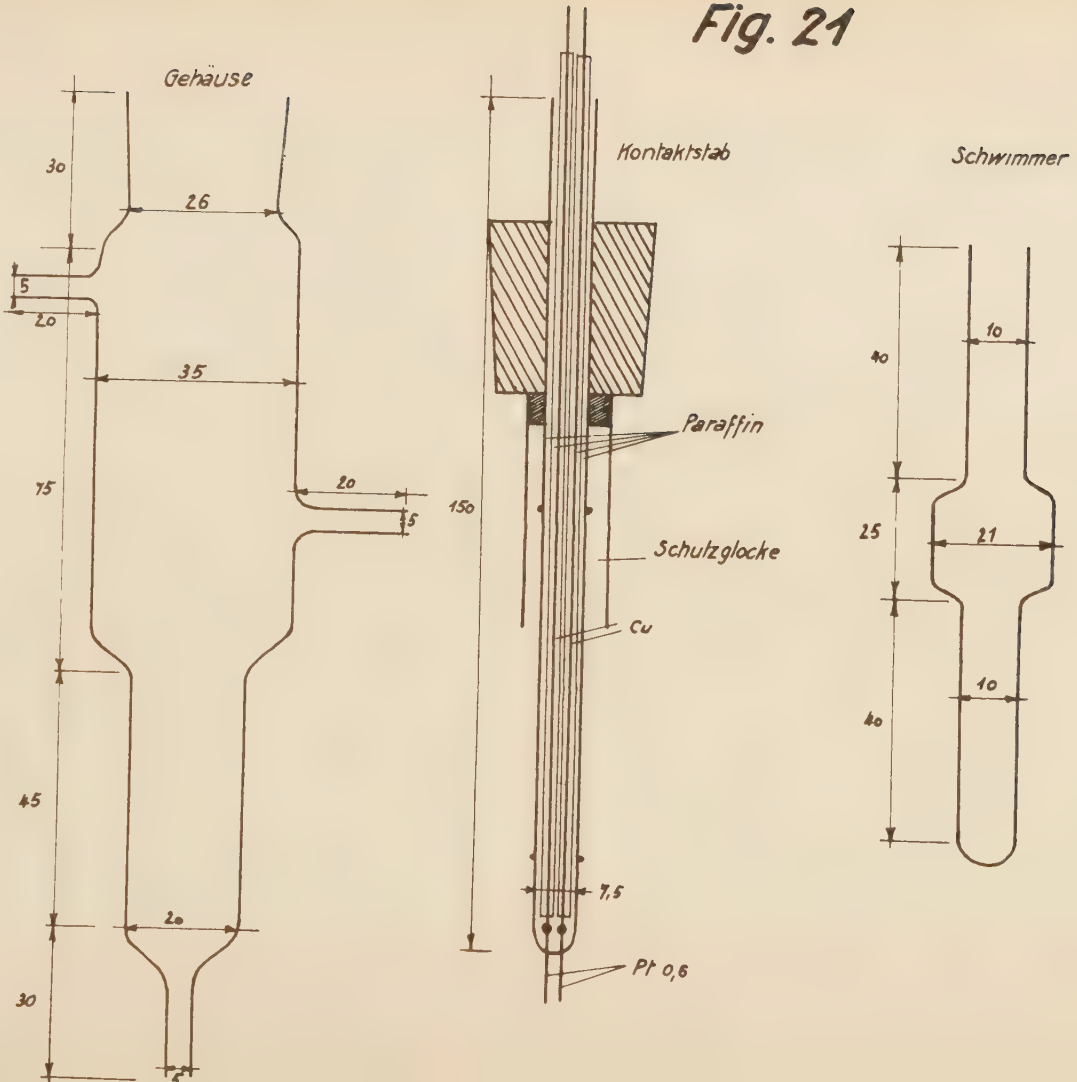
alle nicht regulierten Verdampfer so eingestellt werden, dass sie bei der maximal vorkommenden Ueberspannung gerade soviel verdampfen, als durch die entsprechenden D - Tropfer zufliesst. Im allgemeinen wird daher v_R, besonders in den Zellen vor den Regulierverdampfern (Zelle Z 5, Z 7, Z 9 usw.) etwas zu hoch sein. Diese durch das Reguliersystem bedingten Abweichungen können dadurch weitgehend kompensiert werden, dass man für v_R bei den Tropfern U_5', U_7' usw. etwas zu niedere Werte einstellt.

Ueber die neukonstruierten Teile (Fig. 21) ist folgendes zu sagen:

Die Schwimmer verbleiben nach Einfüllen des Quecksilbers von selbst in der vertikalen, stabilen Schwimmlage, sodass der seitliche Führungsdruck sehr gering wird. Sie sprechen auf kleinste Niveauschwankungen an. Anfänglich war es vorgekommen, dass Wasser aus der umgebenden Lösung in den Schwimmer destillierte, was durch Verschmutzung den Schaltvorgang störte. Es wurden deshalb nachträglich am Kontaktstab unmittelbar unter dem Abschlussstopfen aus dünnwandigen Reagenzgläsern hergestellte Glocken angebracht, die den Schwimmkörper bis fast zur mittleren Ausbuchtung umfassen. Die mit diesen Schutzhauben versehenen Regler blieben im Betrieb trocken.

Die zu jeder Reglereinheit gehörenden Ueberläufe entsprechen konstruktiv denjenigen der Fig. 18a). Jedoch sind hier die Abmessungen zur Vermeidung grosser toter Volumina viel kleiner gehalten.

Fig. 21


Gehäuse
30
26
5
20
35
75
20
5
45
20
30
Kontaktstab
150
Paraffin
Schutzglocke
Cu
7,5
Pt 0,6
Schwimmer
40
10
25
21
10
40

Ueber die der Selbstregulierung gesteckten Grenzen orientiert folgende Betrachtung:

1. Die Widerstände aller Verdampfer sind annähernd gleich, somit auch die Leistung bei einer bestimmten Spannung.

2. Die Leistung eines Verdampfers beträgt bei 220 Volt = 90 Watt.

3. 1 Tropfen pro Minute braucht zur vollständigen Verdampfung 3 Watt.

4. Es wird angenommen, im Betrieb trete eine maximale Ueberspannung von 10 % auf. Eine so hohe Spannung ist zwar unwahrscheinlich, wird aber vorgesehen, damit eine vollständige Sicherung gegen Eintrocknen und Verbrennen der Zelluloseüberzüge an den Heizkörpern erreicht wird.

5. Bei 220 + 10 % = 242 Volt soll jeder Heizkörper gerade soviel verdampfen, als durch die zugehörigen D-Tropfer zufliesst. Dann bleibt der R-Strom konstant.

6. Eine einzelne Reguliergruppe besteht aus zwei normalen und einem Zusatzverdampfer, der eingeschaltet wird, wenn die ersten zu wenig leisten, und der R - Strom zu schnell wird. Bei 242 Volt sind nach Punkt 5 zwei Verdampfer eingeschaltet, der dritte ist dauernd ausgeschaltet. Es steht somit eine Leistung von zweimal 90 Watt + 10 % = 198 Watt zur Verfügung. Diese Leistung verdampft 198 : 3 = 66 Tropfen pro Min. Der einzelne D - Tropfer ist auf 33 Tr/Min. einzustellen.

7. Die Reguliervorrichtung ist so lange wirksam, als durch Zuschalten des Regulierverdampfers eine Leistung von

mindestens 198 Watt erreicht wird. Da die Leistung einer Gruppe durch den Regulierverdampfer um 1/3 erhöht wird, kann die Spannung um 1/3 des Maximalwertes absinken, ohne dass die 198 Watt unterschritten werden. Die Minimalspannung beträgt demnach 242 mal 2/3 = 161 Volt.

8. Bei einer D - Geschwindigkeit jedes Tropfers von 33 Tr/Min. sind somit:

a) bei 242 Volt dauernd zwei Verdampfer eingeschaltet;

b) bei 161 Volt dauernd drei Verdampfer eingeschaltet;

c) bei einer Spannung zwischen den Grenzwerten bleibt der Regulierverdampfer mehr oder weniger lang zugeschaltet.

Bei der neuen Schaltung können selbstverständlich die erste und die letzte Stufe unverändert wie in Fig. 9) belassen werden. Die Schwankungen im Zustrom durch Leitung d_2 sind aber jetzt so gering, dass zur Beseitigung des Restlösungsstromes ein bis zwei Verdampfer genügen.

9. Beseitigung der Temperaturabhängigkeit.

Temperaturschwankungen wirken stark störend auf den einregulierten Dialysator.

Eine Temperaturänderung um 1° C bewirkt bei Wasser zwischen 15 und 20° eine Viskositätsänderung von 1,2 %. Als erste Wirkung einer Herabsetzung der Raumtemperatur tritt

somit in allen Kapillaren eine kleine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit auf. Da aber:

$$v_R = v_{D\ Zufluss} - v_{D\ verdampft},$$

wird bei gleichbleibender Heizleistung v_R verkleinert.

Wie später dargelegt wird, hat in gewissen Fällen die Verkleinerung von v_R eine Erhöhung der Substanzkonzentration im Apparat zur Folge. Je konzentrierter die Lösungen werden, umso langsamer fliessen sie in den Kapillaren und dies verkleinert v_R noch mehr usw.

Auf diese Weise verstärkt sich eine kleine Störung selbsttätig.

Die gleiche Störung kann auch eingeleitet werden durch gleichsinniges Verstellen einiger D - Kapillaren auf höhere oder niedrigere Geschwindigkeit, oder durch Veränderung der Heizleistung während einiger Stunden.

Als Forderung ergibt sich, dass die Raumtemperatur konstant zu halten ist.

Zu diesem Zweck wurde im Apparateraum, wo die Dialysatoren aufgestellt waren, ein elektrischer Ofen, verbunden mit Kontaktthermometer und Schaltschütz, angeschlossen. Sobald die normale Raumheizung zur Aufrechterhaltung der eingestellten Temperatur nicht mehr genügte, trat die elektrische Zusatzheizung selbständig in Funktion.

Völlig liessen sich die Störungen nicht unterdrücken, weil die Lösungen aus den Verdampfern im warmen Zustand in die Zellen gelangen. Die Temperatur dieser Flüssigkeiten

wechselt beim Zu- und Abschalten der Regulierverdampfer. Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, die bei jedem Verdampfer ohnehin angebrachte Wasserkühlung auf die Leitungen der Lösungen zu den Zellen auszudehnen.

10. Sicherheitseinrichtung.

Je seltener an einem vielteiligen Apparat Störungen durch Mängel an den Konstruktionselementen auftreten, desto stärker zeigt sich das Bedürfnis, eine Sicherung gegen die Folgen äusserer Einwirkungen anzubringen.

Für den Stufendialysator wirken sich vor allem zwei Erscheinungen höchst nachteilig aus: Stromunterbrüche und Unterbrüche des Vakuums.

Beim Ausbleiben der Netzspannung fliessen überall die Lösungen infolge des hydrostatischen Druckes weiter, die Tropfer füllen sich, weil die Speisepumpen stillgelegt sind, und es tritt eine Vermischung aller Lösungen durch die Entlüftungsleitungen ein. Die Lösungsmittelvorratsflasche entleert sich ebenfalls in den Apparat.

Bei einer Störung an der Vakuumpumpe (Abspringen des Treibriemens, Ansprechen des Motorschutzschalters) können sämtliche nicht gesteuerten Verdampfer verbrennen, da die Förderung durch die Speisepumpen aussetzt, während die elektrische Heizung weiter eingeschaltet bleibt.

Die Schutzeinrichtungen bestehen aus einem kurzen Quecksilbermanometer mit zwei Platinkontakten (Fig. 23), einem Relais und einem elektromagnetischen Ventil (Fig. 22).

Fig. 22

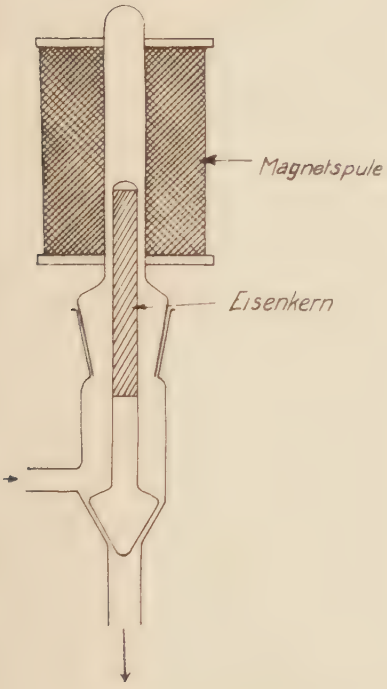
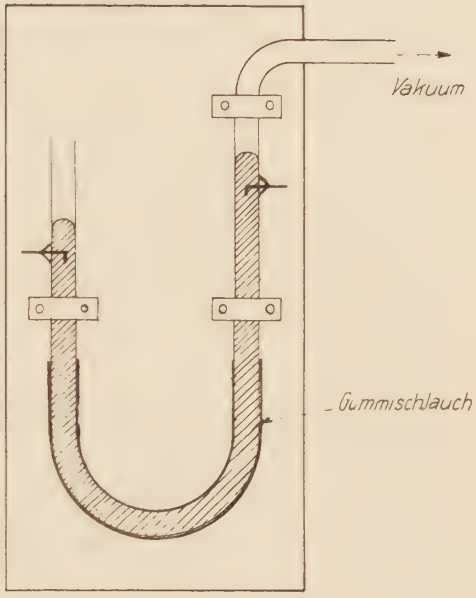
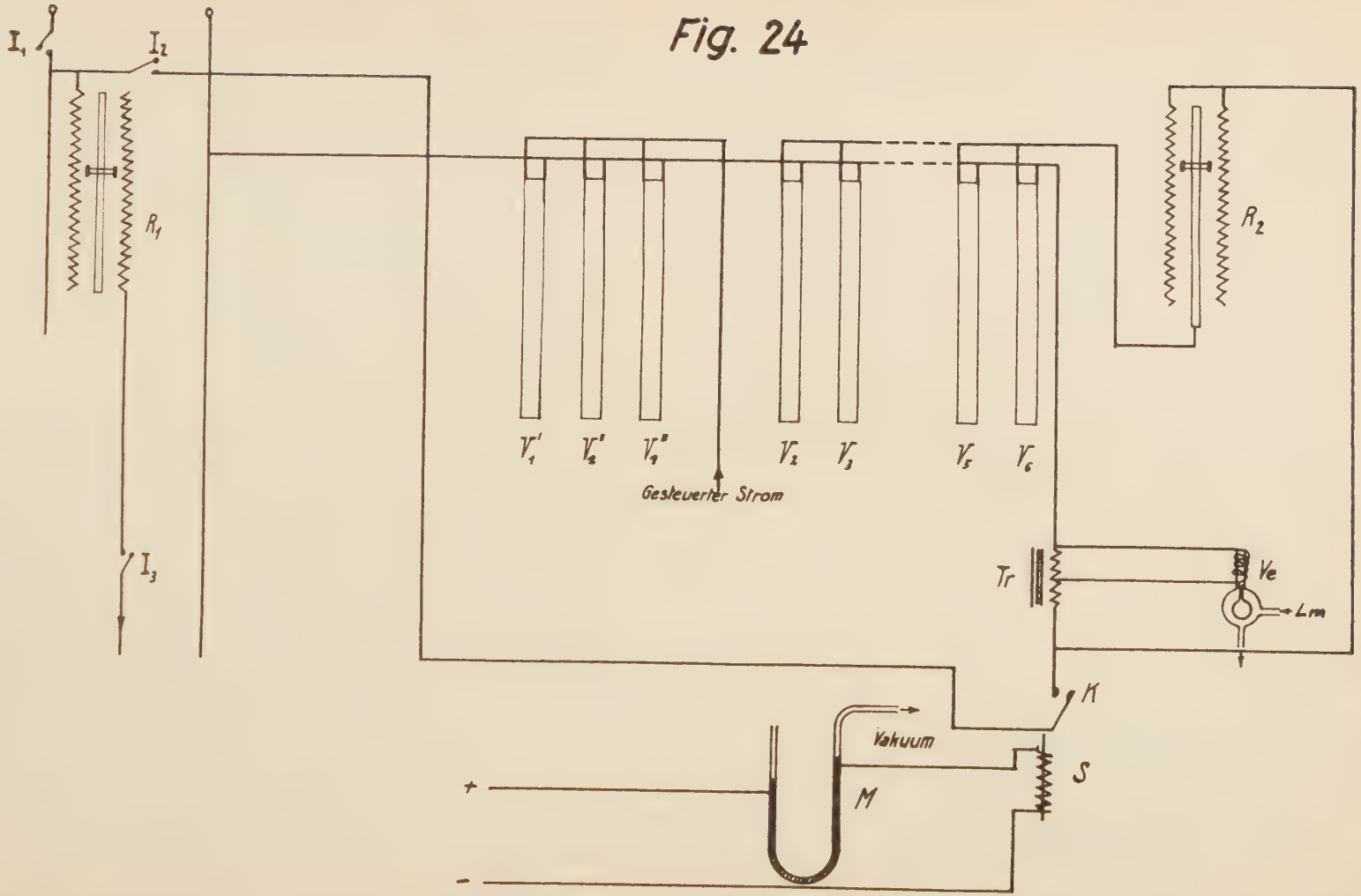


Fig. 23



Die Wirkungsweise der Einrichtung ist aus Fig. 24) zu ersehen. Wenn der Betriebsunterdruck im Apparat fällt, oder sich unzulässig erhöht, wird der Steuerstrom des Relais im Kontaktmanometer M unterbrochen. Der Starkstromkontakt K des Relais S öffnet sich und schaltet die Heizung aller nicht gesteuerter Verdampfer aus. An denselben Stromkreis ist über einen kleinen Autotransformator Tr das elektromagnetische Ventil Ve angeschlossen. Beim Oeffnen des Relaiskontaktes wird auch die Magnetspule des Ventiles stromlos, der Kegelverschluss fällt auf seinen Sitz zurück und sperrt den Ausfluss aus der Lm-Vorratsflasche.

Fig. 24


I1
I2
R1
I3
V1'
V2'
V1''
V2
V3
V5
V6
Gesteuerter Strom
R2
Tr
Ve
Lm
K
Vakuum
S
M
+
-

Im Apparat fliesst noch Lösungsmittel aus den Zellen in die Tropfer, bis die Niveauunterschiede ausgeglichen sind. Die Tropfer sind so in der Höhe angeordnet, dass hiebei keine Vermischung von Lösungs- und Lösungsmittelströmen durch die Entlüftungen stattfinden kann.

Sobald der Unterdruck wieder einen normalen Wert annimmt, geht der Betrieb des Apparates weiter. Die Schaltung kann indessen sehr leicht auch so ausgeführt werden, dass eine selbsttätige Wiedereinschaltung verhindert wird. Dies ist der Fall, wenn der Strom für die Erregung des Relais nach dem von ihm betätigten Starkstromkontakt abgenommen wird. Zur Wiederinbetriebsetzung ist es dann nötig, den Relaiskontakt kurzzeitig durch einen besonderen Schalter zu überbrücken um ihn zum Schliessen zu bringen. Hierauf setzt sich der Dialysator selbständig in Tätigkeit.

11. Die Spülvorrichtung.

Die sehr vielteiligen Apparaturen nehmen beträchtliche Mengen von Substanzen auf, die nach den einzelnen Versuchen nicht ohne langes Laufenlassen der Apparate mit reinem Lösungsmittel herauszubringen sind. Das Gegenstromprinzip der Dialyse verhindert ein Leerwerden der Zellen, weil dabei immer wieder hohe Konzentrationen mit niederen in Berührung kommen, sodass die Substanzen höchstens durch die Membranen zwischen D-und R - Kammern hin und her wechseln.

Es wurde deshalb eine Vorrichtung eingebaut, die erlaubt, die Strömungsrichtung in den einzelnen Lösungskammern umzukehren, sodass auf beiden Seiten der Membran die Flüssigkeit von oben nach unten strömt. (Fig. 25). An den eingestellten Tropfenzahlen für v_R und v_D braucht nichts geändert zu werden; auch kann die Heizung unverändert eingestellt bleiben.

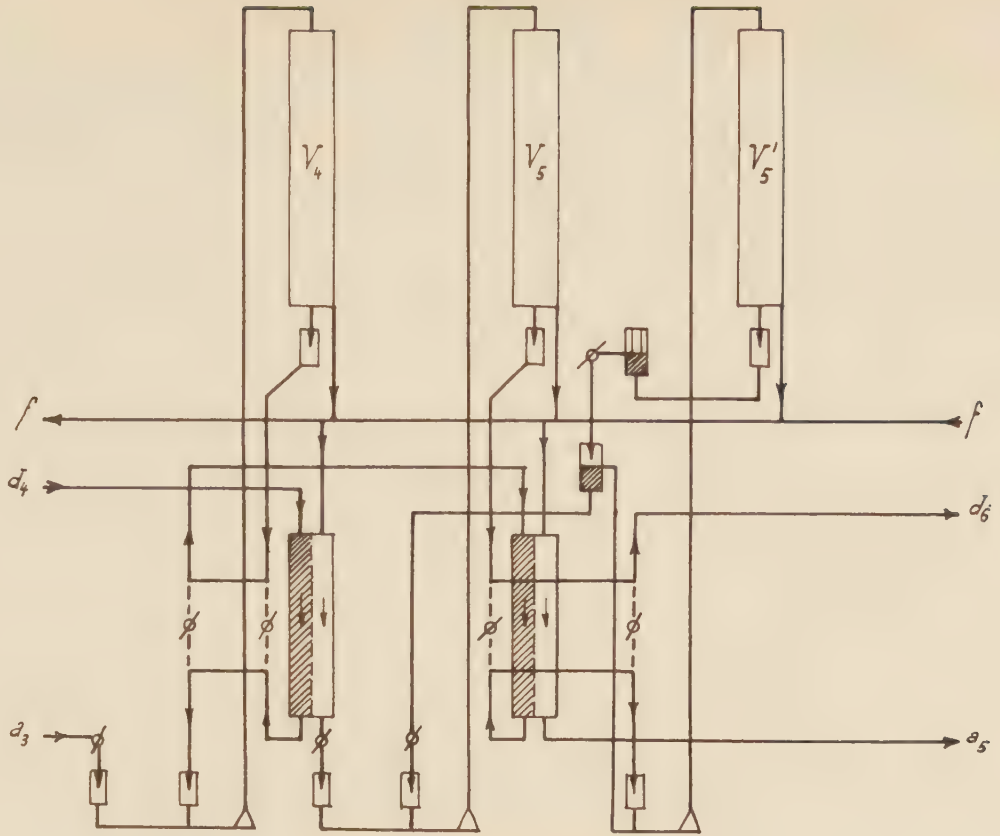
Die Umleitvorrichtungen bestehen aus vier im Quadrat angeordneten kurzen Gummischläuchen. Sie verbinden die Einströmleitung jeder Zelle mit der Ausflussleitung der benachbarten Zellgruppe. Im normalen Betrieb werden die horizontalen Stücke durch Quetschhähne verschlossen. Beim Spülen erfolgt Absperrung der vertikalen Zwischenstücke mit denselben Quetschhähnen. Eine zusätzliche Wasserleitung von der Lösungsmittel-Sammelschiene versorgt den Kreislauf der ersten Zelle mit Spülflüssigkeit.

Fig. 25) zeigt den Strömungssinn in den Leitungen beim Spülen. Man erkennt, dass durch die Aenderung der Strömungsrichtung in den Restkammern eine Umkehr des Richtungssinnes des Lösungsstromes durch den ganzen Apparat hindurch bewirkt wird. Dadurch ist die Rückführung der Restlösungen um eine Einheit aufgehoben. Alle gelösten Substanzen werden nach rechts mitgeführt. Die einzelnen Stufen werden eine nach der andern von links nach rechts von Substanz frei.

Anmerkung.

Einige der in diesem Kapitel beschriebenen Verbesserungen und Neukonstruktionen wurden von W. Rottenberg ausge-

Fig. 25



führt. Es betrifft dies:

Die Konstruktion der neuen Dialysierzellen mit variabler Membranfläche,

die Einführung von Relais zur Steuerung der Verdampfer V_1', V_1'', V_1''' in der Schaltung nach Fig. 9),

den Umbau des Koestlerschen Niveaureglers (die Neukonstruktion ist in Fig. 11) schematisch gezeichnet, aber nicht näher beschrieben, weil sie nach Einführung der Schaltung zur Konstanthaltung von v_R entbehrlich wurde),

den Ersatz der Mariotteschen Flaschen durch das auf Seite 49 beschriebene Ueberlaufsystem.

Die andern in diesem Kapitel beschriebenen Abänderungen der Koestlerschen Konstruktion wurden vom Verfasser der vorliegenden Dissertation vorgenommen. Sie erfolgten während der Zeit, da mit den Apparaten die später zu beschreibenden Trennversuche an Natriumchlorid - Natriumsulfatmischungen ausgeführt wurden.

V. Verschiedene Schaltungsarten des Stufendialysators.

Der Apparat von Koestler erlaubte die Reindarstellung eines gewissen Anteiles des raschest dialysierenden Stoffes aus einem Substanzgemisch. Es dürfte aber ebenso häufig der Fall eintreten, dass der langsamst dialysierende Anteil einer Mischung von den übrigen Bestandteilen abgetrennt werden soll. Es ist auch denkbar, dass es in manchen Fällen von Vorteil sein kann, bei einer Trennung sowohl die raschest, als auch die langsamst dialysierenden Stoffe gleichzeitig rein zu erhalten.

Im vorhergehenden Kapitel wurde eine neue Trenngruppe beschrieben (Seite 52, Fig. 19). Beliebig viele solcher Gruppen können zu Dialysierkolonnen zusammengestellt werden, indem die Leitungen a, d und f sinngemäss verbunden werden. Die folgenden Abschnitte setzen auseinander, dass die so konstruierten Dialysierkolonnen für alle drei oben skizzierten Trennungen verwendet werden können.

1. Schaltung zur Reindarstellung des raschest dialysierenden Stoffes.

a) Das Prinzip.

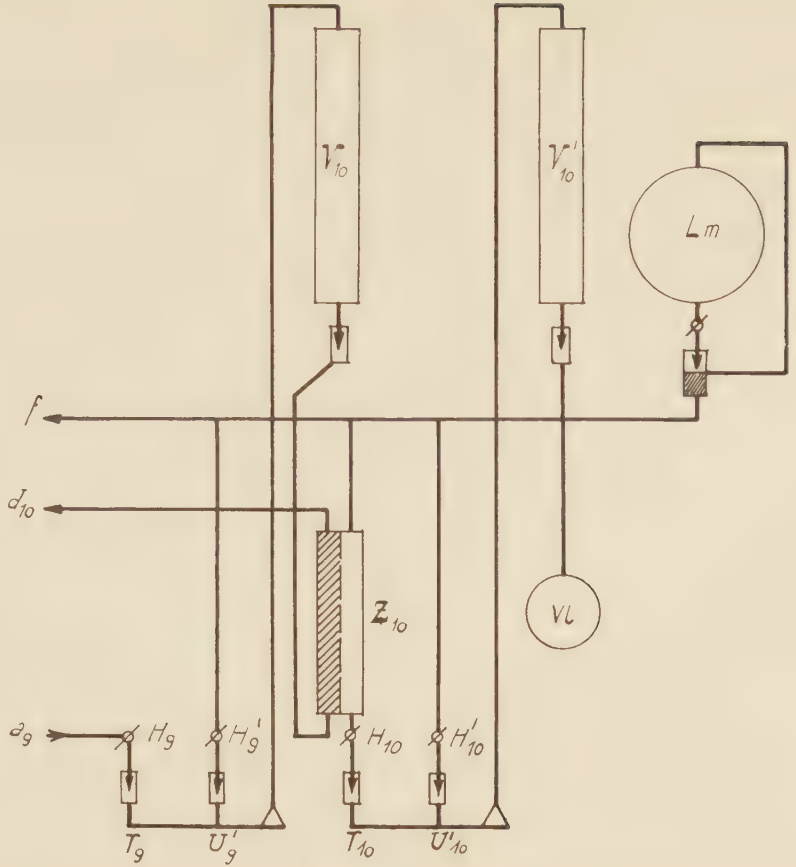
Die Schaltung kann anhand von Fig. 1) erläutert werden. Aus der in der D - Kammer der Zelle Z_4 strömenden Lösung wird

durch die Membran ein Anteil der raschest dialysierenden Moleküle ausgeschieden, wobei aber langsamer dialysierende Moleküle, wenn auch in geringerer Zahl, ebenfalls übertreten. In Zelle Z_5 bewegen sich diese Anteile auf der Restlösungsseite; wieder tritt daraus eine gewisse Anzahl der raschest dialysierenden Moleküle durch die Membran nach der D - Kammer über. Diesen sind nun aber bedeutend weniger langsamere Molekel beigemischt als in der ersten Zelle, weil solche ja schon auf der R - Seite in geringerer Menge vorhanden waren. Man erkennt, dass man beim Fortschreiten von links nach rechts in jeder folgenden Stufe die raschest dialysierende Substanz immer reiner antrifft. Es lässt sich auch sagen, dass diese Substanz in der Strömungsrichtung des D - Stromes weiter - geschafft wird. Folglich findet sich der raschest dialysierende Stoff, mehr oder weniger getrennt von andern Substanzen, in der Flüssigkeit, welche die äusserste Zelle rechts verlässt.

b) Konstruktive Details.

Die Vorlage zum Sammeln des dialysierten Stoffes wird zweckmässigerweise nicht unmittelbar an Leitung a angeschlossen, sondern unter Zwischenschaltung eines Verdampfers, der die verdünnte Lösung konzentriert. Die diesbezügliche Schaltung zeigt Fig. 26). Man erkennt, dass eine zusätzliche Leitung, die mit Reguliervorrichtung H_{10}' und Tropfer U_{10}' versehen ist, von der Lösungsmittel- Sammelleitung abzweigt und in die Speiseleitung des Verdampfers V_{10}' mündet. Diese Lei-

Fig. 26

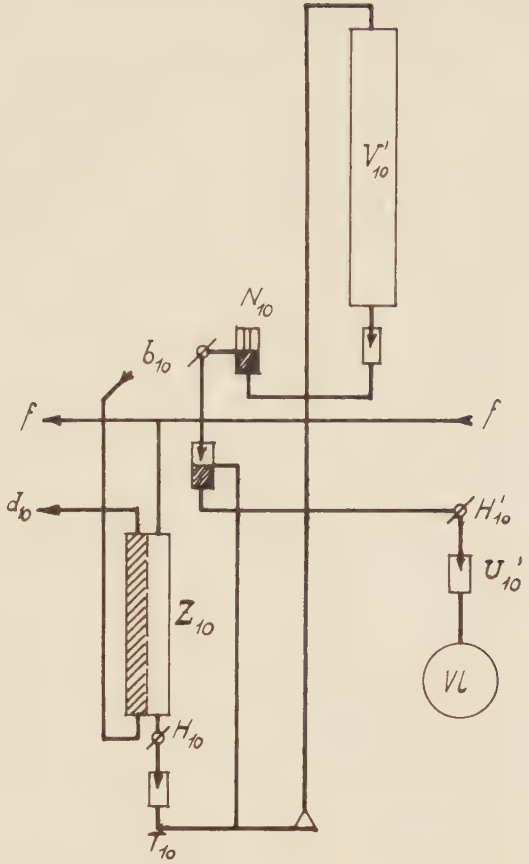


tung wäre bei der angewendeten Schaltung entbehrlich. Sie ermöglicht aber, wie sich später zeigen wird, die Umstellung auf eine andere Betriebsart ohne konstruktive Aenderungen und wird deshalb von vornherein in der letzten Stufe angebracht.

Im normalen Betrieb wird in allen Stufen bei T soviel Dialysatflüssigkeit durchgelassen, als im zugehörigen Verdampfer beseitigt wird. Wenn V_{10}' gleiche Leistung wie die übrigen Verdampfer besitzt und an dieselbe Heizspannung angeschlossen wird, tritt demnach überhaupt keine Lösung in die Vorlage über, und der Zelluloseüberzug des Heizkörpers verbrennt. Bei Tropfer U_{10}' wird deshalb eine kleine Menge Lösungsmittel zufliessen gelassen, sodass etwa 0,3 ccm Flüssigkeit pro Minute in die Vorlage gelangen. Durch Verstellen von H_{10}' kann diese Menge verändert und damit die Konzentration der Lösung erhöht oder erniedrigt werden. Diese Einrichtung arbeitet unwirtschaftlich. Verdampfer V_{10}' leistet zuviel, sodass die Lösung durch Zugabe von Lösungsmittel wieder verdünnt werden muss. Wegen der geringen Stromaufnahme eines Verdampfers wurde indessen diese einfache Vorrichtung zum Einstellen der Konzentration in V1 beibehalten. Bei der Verwendung von Verdampfern grösserer Leistung würde V_{10}' zweckmässiger als Regulierverdampfer gemäss Fig. 27) geschaltet.

Der Anschluss der zu dialysierenden Lösung muss an Leitung a_1 erfolgen (Fig. 1). Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Fig. 27



1. Es liegt eine beschränkte Menge Lösung vor, aus welcher der raschest dialysierende Anteil rein dargestellt werden soll. Diese Lösung wird in einem Rundkolben passender Grösse so angeschaltet, wie es Fig. 9) zeigt. Dieser Fall war bereits bei der Koestlerschen Apparatur verwirklicht, sodass sich eine eingehendere Beschreibung erübrigt. Ein Nachteil dieser Schaltung besteht darin, dass die Konzentration des zu gewinnenden Stoffes in der Vorlage abfällt. Durch Rottenberg ist experimentell festgestellt worden, dass die in der Vorlage anfallende Menge jeder dialysierbaren Substanz proportional der Konzentration im Kolben ist. Die Ausbeute an dem gewünschten Stoff in der Vorlage nimmt deshalb bald ab, während die Menge der beigemischten schwerer dialysierbaren Anteile viel weniger rasch zurückgeht. Wird die Dialyse sehr lange fortgesetzt, so erhält die Lösung in der Vorlage sogar die Zusammensetzung der Ausgangslösung und wird bei noch längerer Versuchsdauer reicher am schwerer dialysierenden Stoff.

Im Bestreben, die spezielle Schaltung der Zelle Z_1 zu vermeiden, wurde die Anschlussart des Kolbens später modifiziert. Der Zelle Z_1 wurde ein normaler, ungesteuerter Verdampfer zugeordnet, sodass die erste Stufe die normale, immer wiederkehrende Schaltung erhielt, die am Beispiel der Stufe 4 in Fig. 19) dargestellt ist. An die Anschlüsse a, d und f wurde ein vereinfachtes Reguliersystem zur Konstanthaltung der Lösungsmenge im Kolben angeschlossen. (Fig. 28). Der alte Niveauregler mit den 4 Schaltstufen erwies sich als

entbehrlich und wurde durch die neue, nur ein- und ausschaltende Konstruktion ersetzt. Bei Versuchen mit grosser Strömungsgeschwindigkeit in Leitung d_1 können 2 oder mehrere Regulierverdampfer parallelgeschaltet werden.

2. Die Menge der Lösung, aus welcher der gewünschte Stoff gewonnen werden soll, ist unbeschränkt. Die diesbezügliche Schaltung zeigt Fig. 29). Aus einer grossen Vorratsflasche gelangt die Lösung unter konstantem Niveau durch Leitung a_1' in die erste Zelle. Die Rückleitung d_1 könnte im Prinzip unmittelbar in den Kolben S geführt werden, da ja hier eine Regulierung auf konstantes Volumen überflüssig ist. Die gezeichnete Schaltung hat den Vorteil, dass im Versuchsbetriebe rasch zu der unter 1 beschriebenen Anschlussart, wo die Lösungsmenge begrenzt ist, übergegangen werden kann, und ausserdem mag eine Konzentrierung der in Leitung d_1 zurückfliessenden Lösung in manchen Fällen erwünscht sein.

Bei dieser zweiten Anschlussart bleibt die Konzentration der zu dialysierenden Stoffe konstant und infolgedessen auch das Mengenverhältnis in der Vorlage bei unveränderter Einstellung des Apparates. Sie eignet sich vor allem für Versuche zur Abklärung der Leistungsfähigkeit der Dialysatoren, die mit wenig wertvollen Substanzen vorgenommen werden. Ein Nachteil besteht in der schlechten Ausnützung der Substanz in der Ausgangslösung, die nur eine Zelle durchströmt und dann in der Sammelflasche S anfällt.

Fig. 28

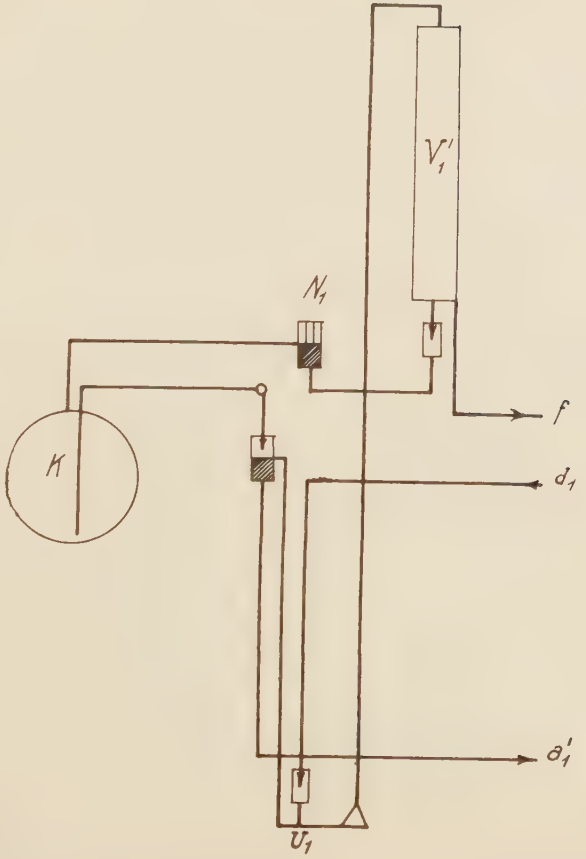
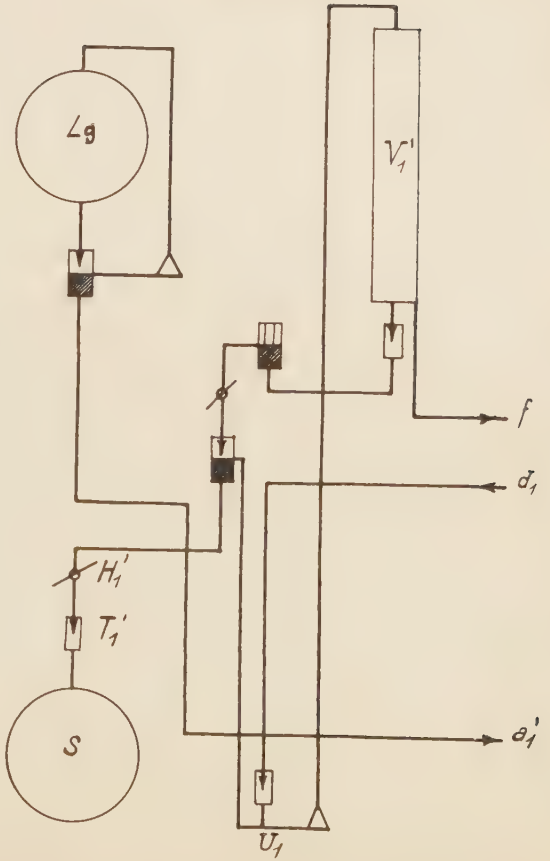


Fig. 29



2. Schaltung zur Reindarstellung des langsamst dialysierenden Stoffes.

a) Das Prinzip.

Es sei angenommen, in der Restkammer der Zelle Z_6 in Fig. 1) befinden sich Moleküle eines langsam dialysierenden Stoffes. Der Durchtritt durch die Membran wird nur wenigen gelingen. Die Mehrzahl strömt mit der Lösung durch d_6, V_5, b_5 nach Zelle Z_5. Was hier nicht dialysiert, kommt in gleicher Weise nach Zelle Z_4 und verlässt den Apparat durch Leitung d_4. Es stellt sich die Frage, wie die langsam dialysierenden Anteile überhaupt in die Zelle Z_6 gelangen. Dies wird in einfachster Weise dadurch ermöglicht, dass die Ausgangslösung an Leitung d_7 angeschaltet wird. In jeder Zelle dialysiert dann ein Anteil vorwiegend aus schnell durch die Membran tretenden Molekülen weg. Im Lösungsstrom bleiben hauptsächlich die schwer durchtretenden Teile zurück, die bei Leitung d_4 austreten.

Es zeigt sich, dass durch einfaches Vertauschen von Kolben und Vorlage ohne Aenderung der Schaltung im Apparat eine Anreicherung langsam diffundierender Stoffe erreicht werden kann.

Der Unterschied gegenüber der ersten Schaltung ist somit nicht grundsätzlicher Natur. In beiden Fällen arbeitet der Apparat so, dass nach links die langsamst, nach rechts die raschest dialysierende Substanz angereichert wird.

Der Unterschied lässt sich auch so verstehen, dass bei der ersten Schaltung nur diejenigen Anteile in die Vorlage kommen, die durch sämtliche Membranen hindurchgegangen sind, während bei der zweiten Schaltung nur solche Teilchen in der Vorlage anfallen, die durch jede Zelle hindurchgegangen sind ohne zu dialysieren (Dialyse kann natürlich ein- oder mehrmals stattfinden; es muss dann aber die betreffende Zelle wegen der Rückführung nochmals durchströmt werden).

b) Konstruktive Details.

In der eigentlichen Trennkolonne finden die gewöhnlichen, zweistufigen Trenngruppen mit Regulierverdampfer nach Fig. 19) Verwendung.

Den Anschluss der Vorlage an Leitung d_1 zeigt Fig.30). Die Konzentration in der Vorlage kann dank der angewandten Schaltung beliebig gewählt werden. Der Regulierverdampfer leistet umso mehr, je stärker der Abfluss in die Vorlage gedrosselt wird. Leitung a_1' hat keine Lösung in den Apparat einzuführen. Würde sie blind endigen, fiele die Strömungsgeschwindigkeit in der Zelle zunächst der Vorlage zu niedrig aus, wie aus Fig. 19) abgeleitet werden kann. Sie wird deshalb an die Lösungsmittel-Sammelleitung f angeschlossen und ihre Strömungsgeschwindigkeit so bemessen, wie diejenige aller andern Dialysatleitungen im Apparat. Dadurch erhält v_R in Zelle Z_1 den richtigen Wert.

Fig. 30

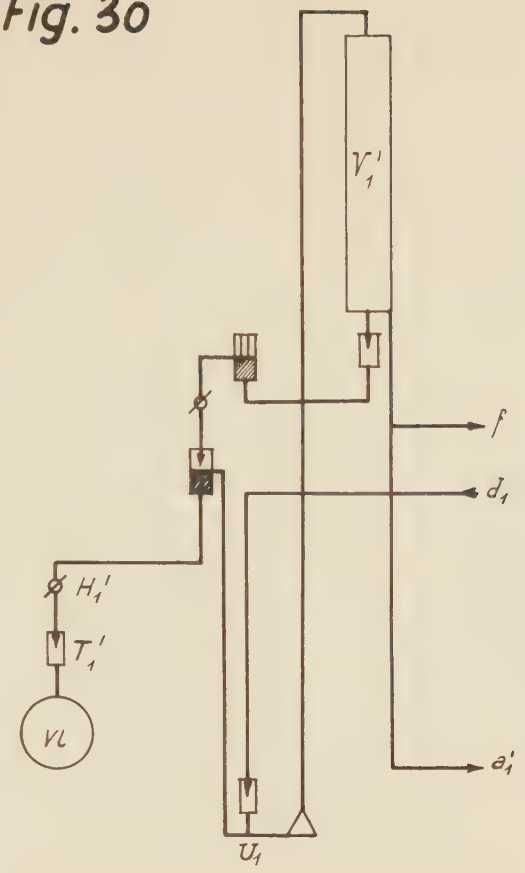
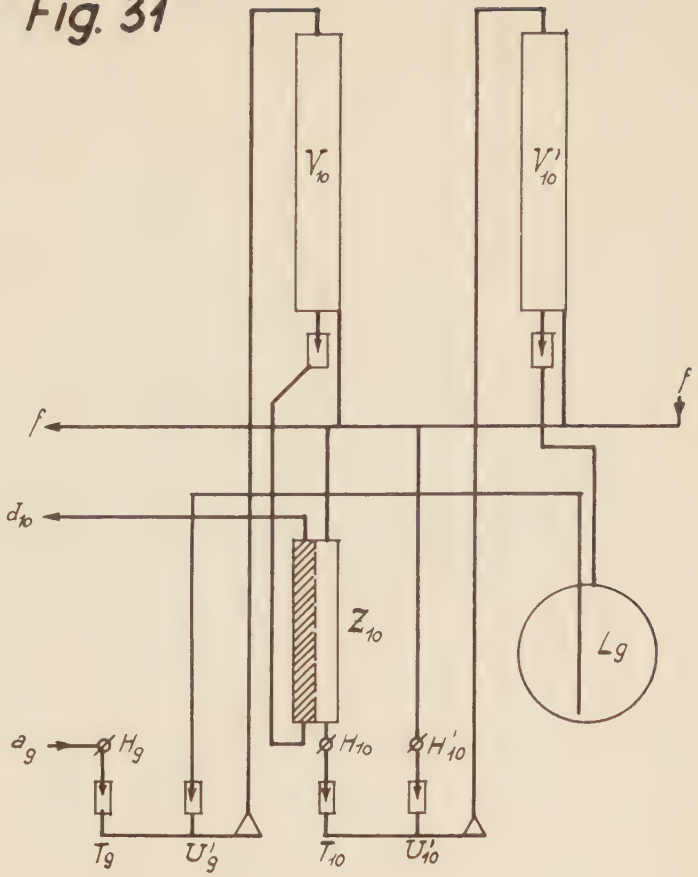

V_1'
f
d_1
H_1'
T_1'
Vl
a_1'
U_1

Fig. 31


V_{10}
V_{10}'
f
f
d_{10}
Z_{10}
Lg
a_g
H_g
H_{10}
H_{10}'
T_g
U_g'
T_{10}
U_{10}'

Die Art des Anschlusses des Kolbens richtet sich wieder nach der Menge der zur Verfügung stehenden Lösung.

1. Das Volumen der Lösung ist begrenzt. Der Anschluss des Kolbens erfolgt nach Fig. 31). Man erkennt, dass die Aenderung gegenüber der Schaltung, bei der an Stufe 10 die Vorlage angeschlossen wird, unwesentlich ist. Es braucht lediglich die Verbindung des Tropfers U_9' mit der Lösungsmittel-Sammelschiene gelöst und eine Leitung nach dem Kolben gezogen zu werden. Die Einstellung von v_R erfolgt bei Tropfer H_{10}'.

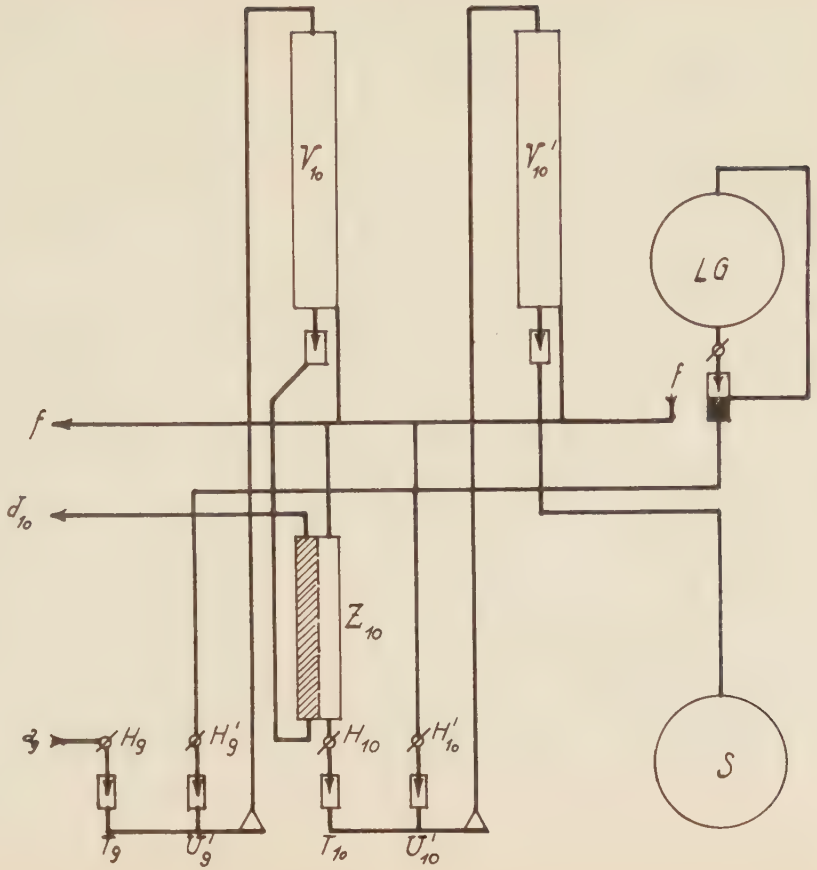
2. Das Volumen der Lösung ist unbegrenzt. Auch dieser Fall lässt sich sehr einfach verwirklichen. (Fig. 32). v_R wird bei Tropfer U_9' eingestellt. Substanzen, die nicht in die Vorlage gelangen, finden sich schliesslich im Kolben S.

3. Schaltung zur gleichzeitigen Gewinnung des langsamst und des raschest dialysierenden Anteils.

a) Das Prinzip.

Es wurde dargelegt, dass im Apparat rasch dialysierende Moleküle vorwiegend in Richtung des Dialysatstromes nach rechts wandern, während langsam dialysierende Anteile durch den Restlösungsstrom hauptsächlich nach der linken Seite geführt werden. Wenn die ursprüngliche Lösung in der Mitte einer gewissen Anzahl Stufen angeschaltet wird, muss es möglich sein, beide Anteile getrennt in Vorlagen aufzufangen, wobei die Ausgangslösung an beiden Anteilen gleichmässig verarmt.

Fig. 32



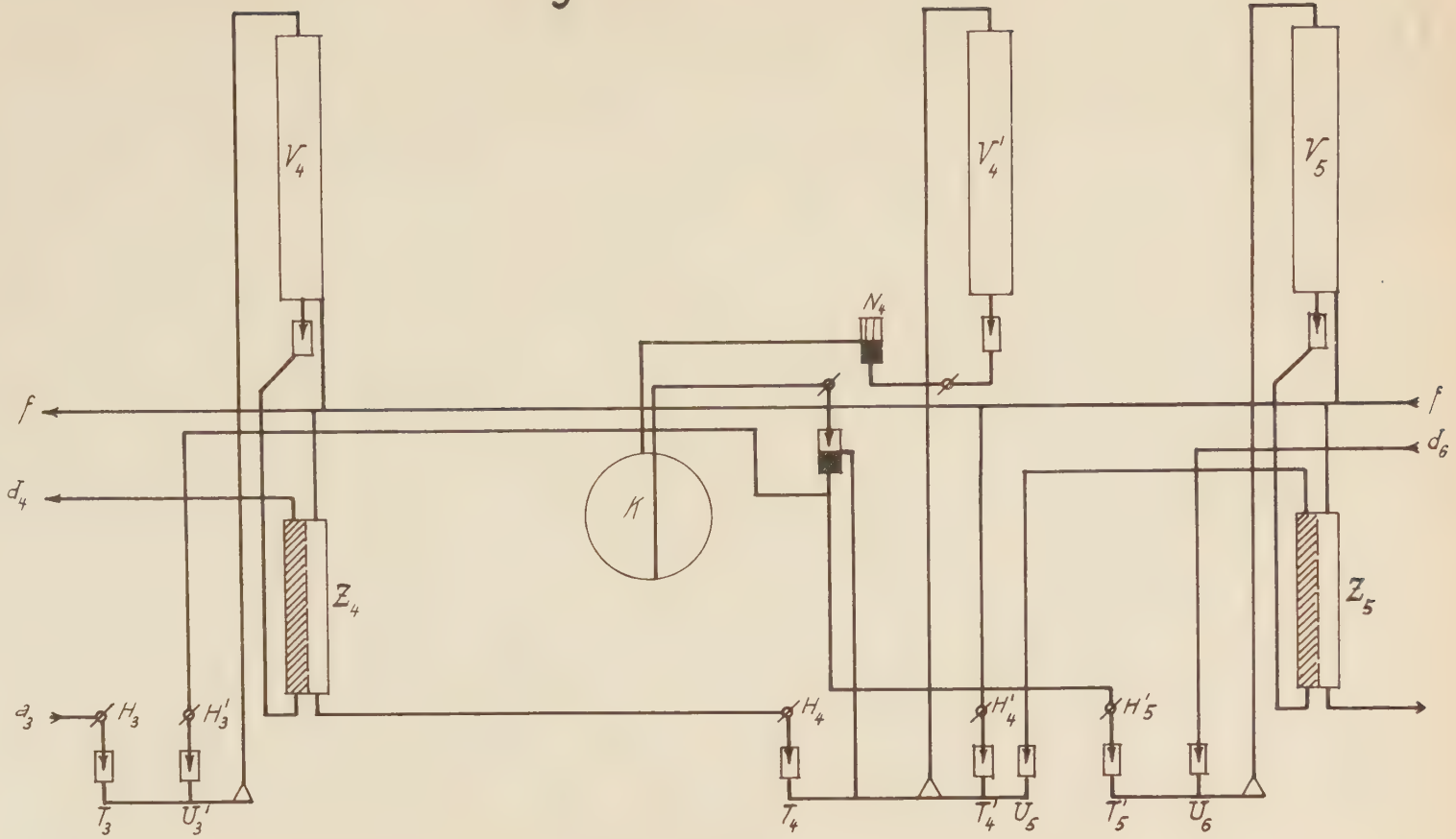
Bei genauer Einstellung der Apparatehälften bleibt im Kolben schliesslich reines Lösungsmittel zurück, während die beiden Komponenten stark angereichert in den Vorlagen zu fassen sind.

b) Konstruktive Details.

Fig. 33) zeigt den Anschluss des Kolbens mit der zu dialysierenden Lösung in der Mitte eines Apparates, dessen Trennkolonne aus beliebig vielen Stufen bestehen kann. Vom Ueberlauf weg fliesst die Lösung durch Tropfer T_5' in die den raschest dialysierenden Bestandteil anreichernde Hälfte. Derselbe Ueberlauf speist auch Tropfer U_3', der die linke Hälfte versorgt, wo der schwerst dialysierende Anteil angereichert wird. Die Trennkolonnen bestehen auch hier wieder aus den bekannten zweistufigen Gruppen. Die beiden Vorlagen werden in der unter 1. und 2. beschriebenen Weise angeschlossen.

Die Schaltung zeichnet sich dadurch aus, dass die beiden Apparatehälften durch den Zusammenschluss über Kolben und Regulierverdampfer unabhängig voneinander bleiben. Auf jeder Seite lässt sich v_R beliebig einstellen. Ist die Strömungsgeschwindigkeit links grösser als rechts, so wird durch Tropfer T_4' eine der Differenz entsprechende Menge Flüssigkeit zugegeben, damit der Kolben gefüllt bleibt. Ist aber umgekehrt v_R rechts grösser als links, so bleibt H_4' abgestellt und der Ausgleich wird durch den Regulierverdampfer V_4' besorgt.

Fig. 33



VI. Die Zerlegung von Natrium-chlorid - Natriumsulfat - Mischungen.

Die neu erbauten Stufendialysatoren weisen eine grosse Zahl von Einstellmöglichkeiten auf. v_D und v_R können unabhängig voneinander in weiten Grenzen variiert werden. Die Stromaufnahme der Verdampfer kann von 0 bis zur maximalen Leistung eingestellt werden. In jeder der 10 Zellgruppen lassen sich 2, 4, 6 oder 9 Membranen einschalten.

Es stellt sich nun das Problem, die Trennschärfe und Leistung der Dialysatoren bei den verschiedenen Versuchsbedingungen zu prüfen. Zu diesem Zwecke wird an einem einfachen Stoffgemisch eine grosse Zahl von Trennversuchen durchgeführt, wobei v_D und Verdampferleistung, v_R, sowie die Membranfläche systematisch variiert werden.

Das Substanzgemisch.

Für die Versuche zur Abklärung von Trennschärfe und Leistung der Dialysatoren mussten zwei Stoffe verwendet werden, die sich im Dialysekoeffizienten genügend unterschieden, die leicht quantitativ zu bestimmen und billig zu beschaffen waren.

Die Wahl fiel auf das neutrale anorganische Salzpaar Natriumchlorid - Natriumsulfat; die Dialysekoeffizienten 1,1 *)und 0,7 *) liegen genügend weit auseinander, sodass mit einem deutlichen Effekt gerechnet werden konnte. Verwen-

*) Mittelwerte aus Landolt-Börnstein.

det wurde NaCl purissimum und $Na_2SO_4.10\ H_2O$ Ph. H. V.

Analytisches.

Die Bestimmung des NaCl erfolgte massanalytisch nach der Halbmikromethode von Fajans (nach Kolthoff, Massanalyse). Titriert wurde mit 0,02-, später mit 0,05-normaler Silbernitratlösung. Als Adsorptionsindikator diente Dichlorfluerescein in 0,1-prozentiger alkoholischer Lösung. Für je 5 ccm verbrauchter $AgNO_3$ - Lösung wurde 1 Tropfen Indikator zugegeben. Bei der Methode war einzig darauf zu achten, dass die Titration bei grosser Verdünnung vorgenommen wurde. Als Kriterium diente die Beobachtung, dass der Umschlag nach rosa und das erste Ausflocken des Niederschlages gleichzeitig stattfinden musste.

Das Natriumsulfat wurde meist indirekt bestimmt. Die zu analysierende Fraktion aus dem Apparat wurde in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbad zum Trocknen eingedampft, der Rückstand in eine kleine, gewogene, schwarze Porzellanschale gespült, erneut eingedampft, und hierauf 3 Stunden im Trockenschrank bei 140° C getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator erfolgte die Wägung. Das Trockengewicht vermindert um die Menge NaCl ergab die Menge des anwesenden Na_2SO_4.

Bei späteren Versuchen wurden 2 - 40 ccm der zu untersuchenden Lösungen unmittelbar in gewogenen Platintiegeln

eingedampft, getrocknet und die Menge des Rückstandes bestimmt. Bei Salzmengen von 10 - 100 Milligramm waren die Rückstände nach 15 Minuten Trocknen und 15 Min. Abkühlen bereits gewichtskonstant.

Zur Kontrolle wurden bisweilen auch direkte Sulfatbestimmungen mittels Bariumchlorid in essigsaurer Lösung nach Treadwell, Quant. Analyse, durchgeführt.

Zur Untersuchung von Fraktionen, die weniger als 2 mg NaCl enthielten, kam ein nephelometrisches Verfahren zur Anwendung. Es wurde eine Standardlösung hergestellt, die genau 50 mg NaCl im Liter enthielt. Durch Verdünnen entstanden daraus Lösungen ebenfalls bekannten Gehaltes, deren NaCl-Mengen ungefähr denjenigen in den zu analysierenden Fraktionen entsprachen. Nun wurden zu je 4½ ccm der Vergleichslösungen und der unbekannten Fraktion 0,5 ccm chlorfreie Salpetersäure und ein Tropfen Silbernitratlösung gegeben. Durch Vergleichen konnte festgestellt werden, welche der entstandenen Trübungen am besten mit derjenigen der unbekannten Flüssigkeit übereinstimmte. Zum genaueren Vergleich der Konzentrationen kam nun die unbekannte mit der ähnlichsten Vergleichstrübung in ein als Nephelometer umgeändertes Kolorimeter. Nach erfolgter Einstellung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes im Instrument auf gleiche Helligkeit konnten die wirksamen Schichthöhen beider Trübungen abgelesen werden. Aus der Beziehung Schichthöhe der unbekannten Lösung : Schichthöhe der Ver-

gleichslösung = Konzentration der Vergleichslösung : Konzentration der unbekannten Lösung,
liess sich der gesuchte NaCl - Gehalt mit einem Fehler von ca. $\pm$ 10 % ermitteln.

Die Analyse der Lösungen im Apparat wurde täglich vorgenommen. Die Vorlagen wurden jeden Tag um 0900 Uhr entleert und die Zusammensetzung der Lösungen im Laufe des Tages festgestellt. In allen Fällen, wo eine begrenzte Lösungsmenge zur Dialyse verwendet wurde, die nach Kapitel V in einem Kolben bei regliertem Niveau vorlag, erfolgte täglich um 1800 Uhr eine Probeentnahme zur Analyse. Wenn dagegen die Schaltung für unbegrenztes Lösungsvolumen Anwendung fand, wurde eine grosse Menge Lösung hergestellt, die für mehrere Versuche ausreichte. In diesem Falle genügte eine einmalige Bestimmung der Konzentration.

Bei den Versuchen wurde die Zusammensetzung der Ausgangslösung nach Möglichkeit der bei der betreffenden Einstellung zu erwartenden Trennschärfe angepasst. Wenn eine starke Anreicherung einer Komponente zu erwarten war, wurde die Ausgangslösung so gewählt, dass darin die betreffende Substanz nur in geringer Menge vorlag. Durch diese Massnahme konnte die Analysengenauigkeit wesentlich erhöht und die ungenauere nephelometrische Bestimmungsmethode in den meisten Fällen umgangen werden.

Desinfektion.

Bei früheren Versuchen hatte es sich gezeigt, dass gewisse Stellen im Apparat günstige Bedingungen für die Entwicklung von Bakterien und Pilzen boten, insbesondere die Verdampfertropfer, in denen sich 30 - 40° warme Lösungen befinden. Als Nahrung dienten den Kleinlebewesen offenbar Substanzen aus den zahlreichen Gummischläuchen. Bei Anhäufungen solcher Mikroorganismen kam es zu Pfropfenbildung in den Leitungen.

Zur Desinfektion wurde anfänglich Thymol verwendet, von welchem einige Kristalle in die Vorratsflasche LM, sowie in den Kolben K gegeben wurden. Die Luft für die Speisepumpen strömte durch ein Bakterienfilter.

Es war zu erwarten, dass Thymol, als wasserdampfflüchtige Substanz, beim Eindampfen der Lösungen zur Analyse quantitativ weggehen würde. Indessen zeigte sich bald eine immer stärker auftretende Braunfärbung der Salzrückstände. Beim schwachen Glühen entwichen brenzlich riechende Dämpfe, und es blieb etwas Kohle im Salz zurück. Da sich ausserdem in einigen Verdampfertropfern weisse Beschläge bildeten, die aus Schimmelpilzen zu bestehen schienen, wurde als neues Desinfektionsmittel Formalin gewählt. Formaldehyd hatte sich schon bei den Versuchen von Koestler als ausserordentlich wirksam erwiesen. Beim Eindampfen der Lösungen ging dieses Desinfektionsmittel zum Teil weg, zum Teil polymerisierte es sich zu

den Polyoxymethylenhydraten, die im Salzrückstand blieben. Versuche ergaben indes, dass beim Erhitzen der trockenen Salze auf 140° diese zurückbleibende Menge auf unwägbare Anteile reduziert wurde, sodass diesbezügliche Bedenken fallen gelassen werden konnten.

In die Flasche LM, sowie in K wurden je 0,1 % CH_2O gegeben. Ausserdem wurde in die Luftleitung eine Waschflasche mit 20 % Formalin eingeschaltet.

Später konnten die erstgenannten Konzentrationen auf 0,01 %, die zweite auf 5 % herabgesetzt werden, ohne dass irgendwo neue Kolonien von Mikroorganismen entstanden wären.

Die dem Apparat entnommenen Lösungen waren noch nach Monaten durch Thymol verunreinigt, ein Zeichen, dass dieses in erheblichem Masse vom Hartgummi des Plattenkörpers aufgenommen worden war.

Die Auswertung der Ergebnisse.

a) Berechnung des Trennfaktors.

Wenn in der Ausgangslösung im Kolben die Stoffe im Verhältnis NaCl : Na_2SO_4 = 1 : 1 vorgelegt werden, gestaltet sich die Beurteilung der Trennschärfe sehr einfach. Die Analyse der Lösung in der Vorlage ergibt die Mengen der beiden Salze. Wenn zum Beispiel das NaCl angereichert werden soll, bestimmt das Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ das in der Vorlage gefunden wird, die bei der betreffenden Einstellung des Apparates er-

reichte Trennschärfe. Bei der Anreicherung des Natriumsulfates hat der Quotient $\frac{Na_2SO_4}{NaCl}$ dieselbe Bedeutung.

Anders aber, wenn in der Ausgangslösung die Salze in beliebigem Verhältnis vorliegen. Mit zunehmender Verarmung des Kolbeninhaltes an NaCl wird auch in der Vorlage das Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ immer kleiner bei gleichbleibender Trennschärfe des Dialysators. Als Mass für die Anreicherung muss deshalb eine Grösse gewählt werden, in der auch die Zusammensetzung der Lösung im Kolben mitenthalten ist. Es wird deshalb das Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ in der Vorlage mit dem Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ im Kolben in Beziehung gesetzt und der Bruch

$$\frac{NaCl}{Na_2SO_4}\ \text{Vorlage} \ : \ \frac{NaCl}{Na_2SO_4}\ \text{Kolben}$$

als Anreicherungsfaktor η bezeichnet. Für die Berechnung von η wird, was auf dasselbe herauskommt, das Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ in der Vorlage mit dem Quotienten $\frac{Na_2SO_4}{NaCl}$ im Kolben multipliziert.

Bei der Reingewinnung des Natriumsulfates gilt in analoger Weise:

$$\eta = \frac{Na_2SO_4}{NaCl}\ \text{Vorlage} \ : \ \frac{Na_2SO_4}{NaCl}\ \text{Kolben.}$$

b) Reduktion der Leistung auf 1 %-ige Lösungen.

Zur Beurteilung der Leistung werden die Mengen der Salze herangezogen, die in 24 Stunden in der Vorlage anfallen.

Da diese Mengen proportional den Konzentrationen im Kolben sind, wird ein Vergleich der einzelnen Versuche, die mit wechselnder Zusammensetzung der Ausgangslösungen durchgeführt werden mussten, sehr erschwert.

Dank der Proportionalität Kolben - Vorlage ist es aber möglich, die täglich anfallenden Substanzmengen umzurechnen auf die Mengen, die übergetreten wären, wenn sich eine 1 - prozentige Lösung des Salzes im Kolben befunden hätte.

Diese Reduktion wurde für sämtliche Resultate durchgeführt und diente als Grundlage für die Beurteilung der Leistung bei verschiedenen Einstellungen.

c) Mittelwertbildung.

Die Ausführung der Trennversuche mit den Dialysatoren gestaltet sich folgendermassen: Zuerst wird der Apparat mit reinem Lösungsmittel in Betrieb gesetzt, wobei zweckmässigerweise Strömungsgeschwindigkeiten und Heizleistung wie beim nachfolgenden Versuch gewählt werden. Nachdem das gute Funktionieren aller Teile festgestellt ist, wird das Lösungsmittel im Kolben durch die zu dialysierende Lösung ersetzt. Dabei fällt zunächst in der Vorlage keine Substanz an; je nach der Anzahl Stufen dauert es mehrere Stunden bis Tage, bis analysierbare Salzmengen auftreten. Die ersten Analysen lassen keine Schlüsse auf Trennschärfe und Leistung zu; denn es dauert längere Zeit bis sich in allen Apparateteilen die richtigen Salzkonzentrationen ausgebildet haben. Zudem wird auch

die Strömungsgeschwindigkeit in den Kammern beim ersten Auftreten der Salze stark verändert, weil die ungleichmässige Salzverteilung einen starken osmotischen Effekt bewirkt. Sobald im Apparat Substanzgleichgewicht eingetreten ist, geht die Osmose zurück und die Einstellung bleibt unverändert.

Bei der Analyse der Vorlageflüssigkeiten zeigen sich diese Erscheinungen darin, dass die aufeinanderfolgenden Fraktionen der ersten Tage gleichsinnige Veränderungen in den Mengen der übergetretenen Salze zeigen. Sobald Substanzgleichgewicht eingetreten ist, bleiben die Salzmengen und damit auch die Anreicherungsfaktoren innerhalb gewisser Grenzen konstant. Noch vorhandene Abweichungen sind auf Spannungsschwankungen, kurze Stromunterbrüche, Auswechseln defekter Apparateteile und dergleichen äussere Einflüsse zurückzuführen.

Nach Einstellung des Substanzgleichgewichtes wird der Dialysator einige Tage bei unveränderter Einstellung im Betrieb belassen, damit durch eine grössere Zahl von Messungen die den Einzelresultaten anhaftenden Zufälligkeiten ausgeschaltet werden.

Der Uebergang von einem Versuch zum andern hat weniger tiefgreifende Aenderungen zur Folge. Ohne dass der Apparat abgestellt werden muss, wird die Einstellung geändert. Im allgemeinen werden dadurch die Konzentrationen nicht so stark verschoben, dass die Osmose störend in Erscheinung tritt. Bei einem 5 - Zellenapparat wird meist das Substanzgleichgewicht

am dritten Tag nach der Umstellung wieder erreicht.

Als Beispiel für die Art der Auswertung sind in den folgenden Tabellen sämtliche wesentliche Daten für zwei aufeinanderfolgende Versuche an einem 5- Zellenapparat angegeben.

Vor Versuch 22 waren in jeder Zellgruppe 4 Membranen eingeschaltet, und v_R war auf einen grösseren Wert eingestellt. Die vorgeschaltete Lösung hatte gleiche Zusammensetzung.

Alle Einzelwerte der Kolonnen v_R und Watt sind bereits das Mittel aus drei täglichen Messungen. Die übrigen Zahlen der Abschnitte Vorlage und Kolben sind aus den Titrier- und Wägewerten der analytischen Bestimmung erhalten. Die Zahlen unter Reduzierte Leistung sind nach den Angaben des Abschnittes b)' dieses Kapitels entstanden.

V o r l a g e

Tag	Nr.	Membr. pro Gruppe	v_D Tr.	v_R Tr.	Watt	ccm 24 h	mg NaCl 24 h	mg Na_2SO_4 24 h	mg NaCl + Na_2SO_4 24 h	NaCl / Na_2SO_4
							Versuch 22			
13. 12.	1	1	30	20	480	950	741	722	1463	1,03
14. 12.	2	1	30	23	475	1123	354	107	461	3,31
15. 12.	3	1	30	20	474	1158	469	104	573	4,44
16. 12.	4	1	30	21	447	1140	507	114	621	4,45
17. 12.	5	1	30	24	480	1150	483	103	586	4,66
Mittelwerte				22	467	1149	486	107	593	4,52
							Versuch 23			
19. 12.	1	1	30	13	468	1400	1281	497	1778	2,58
20. 12.	2	1	30	11	474	1130	1944	1989	3933	0,977
21. 12.	3	1	30	8	474	1238	2327	2872	5199	0,810
22. 12.	4	1	30	13	444	1252	2203	2329	4532	0,946
23. 12.	5	1	30	12	462	1120	1971	1859	3830	1,060
24. 12.	6	1	30	12	474	1000	2080	2260	4340	0,920
Mittelwerte				11	465	1152	2145	2330	4475	0,934

Man erkennt, dass bereits nach 2 Fraktionen Substanzgleichgewicht eingetreten ist. Zur Bildung der Mittelwerte werden die drei annähernd konstanten Fraktionen 3, 4, und 5 verwendet.

Am 18.12.41 wurde v_R auf 10 Tr/Min. herabgesetzt.

Zur Bildung der Mittelwerte wurden hier 4 konstante Fraktionen verwendet.

Die Abweichungen der einzelnen Fraktionen vom Mittelwert sind bei den zwei Versuchen ausschliesslich auf die ziemlich beträchtlichen Schwankungen der Heizleistung zuruckzuführen.

Kolben					Reduzierte Leistung		
NaCl %	Na_2SO_4 %	NaCl + Na_2SO_4 %	$\frac{Na_2SO_4}{NaCl}$	η	NaCl 1% i.K.	Na_2SO_4 1% i.K.	
				Versuch 22			
204	1,649	1,853	8,08	8,3	3635	438	Anlaufzeit
"	"	"	"	26,7	1728	65	
"	"	"	"	35,9	2299	63	
"	"	"	"	36,0	2486	69	
"	"	"	"	37,6	2367	63	
				36,5	2384	65	
				Versuch 23			
205	1,61	1,815	7,85	20,2	6200	309	Einstellzeit
"	"	"	"	7,669	9483	1235	
"	"	"	"	6,358	11351	1784	
"	"	"	"	7,426	10746	1446	
"	"	"	"	8,321	9615	1154	
"	"	"	"	7,220	10146	1403	
				7,331	10464	1444	

In den Zahlenwerten für den Trennfaktor und für die reduzierten Tagesleistungen zeigen sich Veränderung beim Einspielen und nachheriges Konstantwerden besonders deutlich.

Man erkennt, dass bereits am Tage nach der Umstellung grössere Salzmengen in der Vorlage anfallen und dass gleichzeit die Trennschärfe verkleinert wird.

Tritt während eines Versuches eine Störung am Apparat auf, die sich auf Trennschärfe und Tagesleistung auswirkt, so wird keine neue Einstellung vorgenommen, bis sich nach mehreren Tagen wieder genügend konstante Werte eingestellt haben, die gemittelt werden können.

Die durchschnittliche Laufzeit pro Versuch beträgt beim 5 - Zellenapparat eine Woche, beim 10 - Zellenapparat 14 Tage.

d) Berechnung des Stromaufwandes.

Die bei den verschiedenen Einstellungen erreichten Trennschärfen lassen sich unmittelbar vergleichen. Durch die Reduktion der Tagesausbeuten auf 1 %-ige Lösungen können auch diese charakteristischen Werte von Versuch zu Versuch verglichen werden.

Weniger leicht gelingt es, den Stromaufwand bei den verschiedenen Versuchen mit den dabei erreichten Trennschärfen und Leistungen in Beziehung zu setzen. Es stellt sich die Frage, ob gewisse optimale Einstellungen existieren, bei denen der gewünschte Trenneffekt mit einem Minimum an Stromaufwand erreicht werden kann.

Zur Abklärung dieser Frage wurden folgende Ueberlegungen angestellt.

Es wird angenommen, aus einer Lösung, die 5 % NaCl und 5 % Na_2SO_4 enthalte, seien 100 g NaCl vom Reinheitsgrad 100 : 1 zu gewinnen. Die Menge der Ausgangslösung sei unbeschränkt.

Der Dialysator kann so eingestellt werden, dass $\eta = 100$ ist. Dann besitzt das Salz in der Vorlage bereits den gewünschten Reinheitsgrad und man erhält die 100 g durch genügend langes Laufenlassen des Apparates. Es kann aber auch eine Einstellung gewählt werden, bei der das Salz weniger rein anfällt. Das Salzgemisch der Vorlage wird dann in den Kolben zurückgegeben und erneut dialysiert. Die Operation wird solange wiederholt, bis der gewünschte Reinheitsgrad erreicht ist.

Es bedeutet:

A = Menge NaCl, die bei 5%-iger Lösung im Kolben in 24 h in die Vorlage gelangt.

n = Anzahl Dialysen, bis der gewünschte Reinheitsgrad des NaCl erreicht ist.

Mit der Lösung, die je 5 % der beiden Salze enthält, werde bei irgendeiner Einstellung eine Dialyse ausgeführt, bis die in der Vorlage anfallende Menge NaCl 100 g betrage.

Für die Zeit x, die dazu nötig ist, gilt die Beziehung:

$$100 \text{ g} : x \text{ Std} = A \text{ g} : 24 \text{ Std.}$$

$$x = \frac{100}{A} \cdot 24$$

Sofern bei dieser ersten Trennung η nicht = 100 war, muss das entstandene Gemisch einer weiteren Dialyse unterworfen werden. Es wird angenommen, es sei möglich, die 100 g NaCl jedesmal quantitativ in der Vorlage zurückzuerhalten. Ferner soll die Lösung im Kolben während der ganzen Trennung 5%-ig

in Bezug auf NaCl bleiben, etwa dadurch, dass das Salz in feste Form gebracht und allmährlich zu der Lösung im Kolben gegeben werde.

Trat bei der ersten Trennung beispielsweise eine fünffache Anreicherung ein, so wird das Salzgemisch vom Verhältnis 1 : 5 bei der zweiten Trennung erneut fünffach angereichert, sodass es im Verhältnis 1 : 25 vorliegt. Der Reinheitsgrad nimmt also im Quadrat mit der Anzahl der Trennungen zu.

Es gilt daher:

$$\text{Reinheitsgrad } 100 = \eta^n$$

$$\text{und} \qquad n = \frac{\log 100}{\log \eta}$$

Diese Gleichung mit der vorigen kombiniert ergibt die Gleichung des Zeitbedarfes, um 100 g NaCl vom Reinheitsgrad 100 : 1 zu erhalten:

$$X = \frac{100}{A} \cdot 24 \cdot n$$

Wird diese Zeit mit der mittleren elektrischen Leistungsaufnahme bei den Versuchen multipliziert, ergibt sich der Aufwand an elektrischer Energie.

Als Beispiel sei die Berechnung für die beiden Versuche 22 und 23 durchgeführt.

A ist die Tagesleistung an NaCl bei 5% - iger Lösung im Kolben. Bei Versuch 22 beträgt die Tagesleistung, bezogen auf 1% - ige Lösung = 2,384 g.

A ist somit 5 . 2,384 = 11,920 g

Der mittlere Trennfaktor ist 36,5,

somit $$n = \frac{\log 100}{\log 36,5} = 1,28$$

Eingesetzt: $$x = \frac{100}{11,920} \cdot 24 \cdot 1,28 = 257,5 \text{ h}$$

Um die 100 g NaCl bei der Einstellung des Versuches 22 zu erhalten, muss man die Ausgangslösung 1,28 mal dialysieren und den Apparat hiezu 257,5 Std. im Betrieb halten.

Die mittlere Leistungsaufnahme beträgt, wie aus der Tabelle ersichtlich, 467 Watt.

Der Stromaufwand berechnet sich zu 257,5 . 0,467

= 120,2 KWh.

Die entsprechende Rechnung für Versuch 23 ausgeführt, ergibt:

$$A = 5 \cdot 10,464 = 52,320 \text{ g}$$

$$n = \frac{\log 100}{\log 7,331} = 2,31$$

$$x = \frac{100}{52,320} \cdot 24 \cdot 2,31 = 105,9 \text{ h}$$

Stromaufwand: 105,9 . 0,465 = 49,2 KWh.

Man erkennt, dass die Einstellung des Versuches 23 in weniger als der halben Zeit zum Ziel führt und deshalb einen entsprechend geringeren Stromaufwand benötigt. Die Anzahl der auszuführenden Dialysen ist dabei grösser als im ersten Fall.

Versuche.

1. Die Anreicherung von NaCl mit dem 5 - Zellenapparat bei verschiedenen v_R und v_D.

Diese Versuche sollten den Einfluss von v_R und v_D auf Trennschärfe und Leistung der Dialysatoren abklären.

Verwendet wurde ein 5 - stufiger Dialysator ohne Einrichtung zur Konstanthaltung von v_R. Die Trennkolonne war nach Fig. 8) geschaltet.

1. Versuchsreihe: v_D = 0,5 ccm, v_R von 0,45 bis 1,45 ccm verändert.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung beschränkt.

Schaltung des Kolbens nach Fig. 9), der Vorlage nach Fig. 26).

2 Membranen pro Zellgruppe eingeschaltet.

Heizleistung auf 1/3 des Maximalwertes eingestellt.

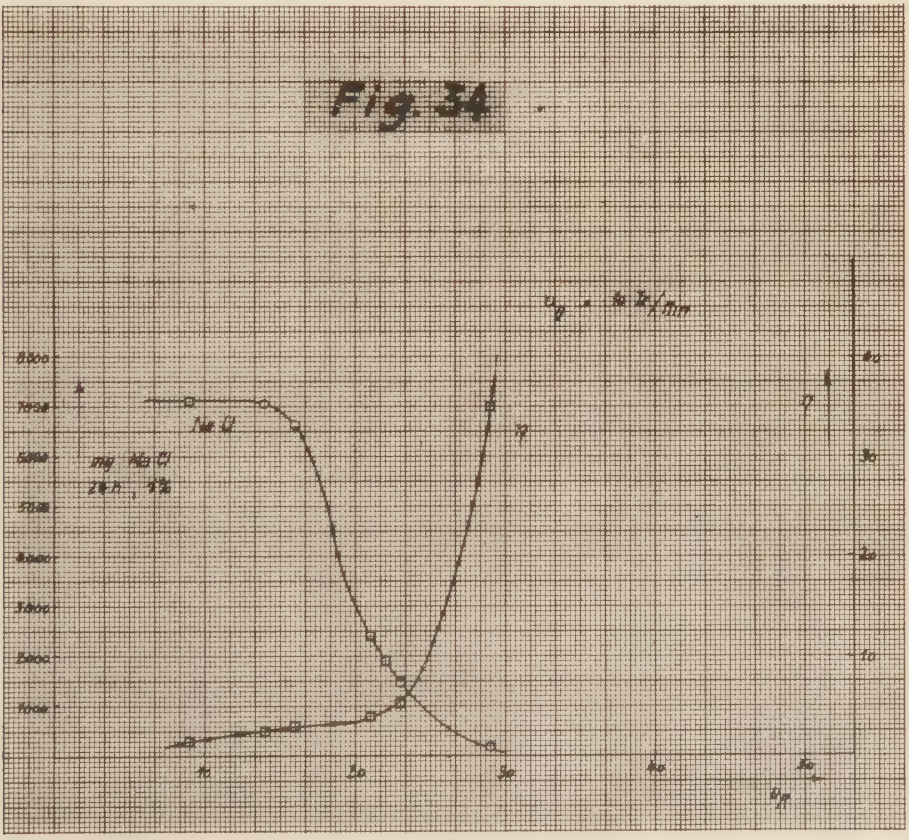
Zur Berechnung des Trennfaktors wurde das in der Vorlage gefundene Verhältnis $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ mit der Zusammensetzung $\frac{Na_2SO_4}{NaCl}$ im Kolben des vorangegangenen Tages multipliziert.

b) Resultate.

Die Ermittlung der Zahlenwerte erfolgte auf dem für die Versuche 22 und 23 angegebenen Wege.

Nr.	v_D Tr	ccm	v_R Tr	ccm	Watt	NaCl 24 h 1% i.K.	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std	KWh
3	10	0,5	9	0,45	150	7115	5163	1,49	11,57	780,5	117
2	10	0,5	14	0,70	146	7098	2388	2,73	4,58	370,1	54
7	10	0,5	16	0,80	151	6662	2532	2,65	4,73	340,9	51,1
6	10	0,5	22	1,10	135	1950	486	4,05	3,32	817,5	110,2
1	10	0,5	23	1,15	146	1498	282	5,3	2,76	887,5	119,8
4	10	0,5	29	1,45	142	202	5,9	35,2	1,29	3075	436

In Fig. 34) ist die Tagesleistung an NaCl sowie der Faktor η in Abhängigkeit von v_R aufgetragen.



Die Tagesausbeuten an Na_2SO_4 ergeben sich ohne weiteres aus zugehörigen Werten der beiden Kurven.

Man erkennt, dass mit zunehmender v_R die übertretenden Substanzmengen abnehmen, während gleichzeitig der Anreicherungsfaktor sich verbessert.

2. Versuchsreihe: v_D = 1,5 ccm

v_R von 0,5 bis 2,65 ccm verändert.

a) Betriebsbedingungen.

Volumen der zu dialysierenden Lösung unbeschränkt.

Anschluss des Kolbens nach Fig. 29).

2 Membranen pro Zellgruppe eingeschaltet.

Heizleistung maximal.

Bei der Schaltung mit beschränktem Lösungsvolumen besteht eine gewisse Unbestimmtheit in der Zuordnung der Konzentrationsverhältnisse im Kolben zu denen in der Vorlage bei der Berechnung von η, da sich ja die Kolbenkonzentration dauernd verändert, jede Aenderung aber erst nach einiger Zeit in der Vorlage in Erscheinung tritt. Die bei der ersten Versuchsreihe der Berechnung zugrunde gelegte Zeitspanne von 15 Std. ist willkürlich und stellt einen Näherungswert dar.

Die Anwendung einer grösseren Lösungsmenge von konstanter Konzentration umgeht diese Schwierigkeit und vereinfacht die Analyse.

b) Resultate.

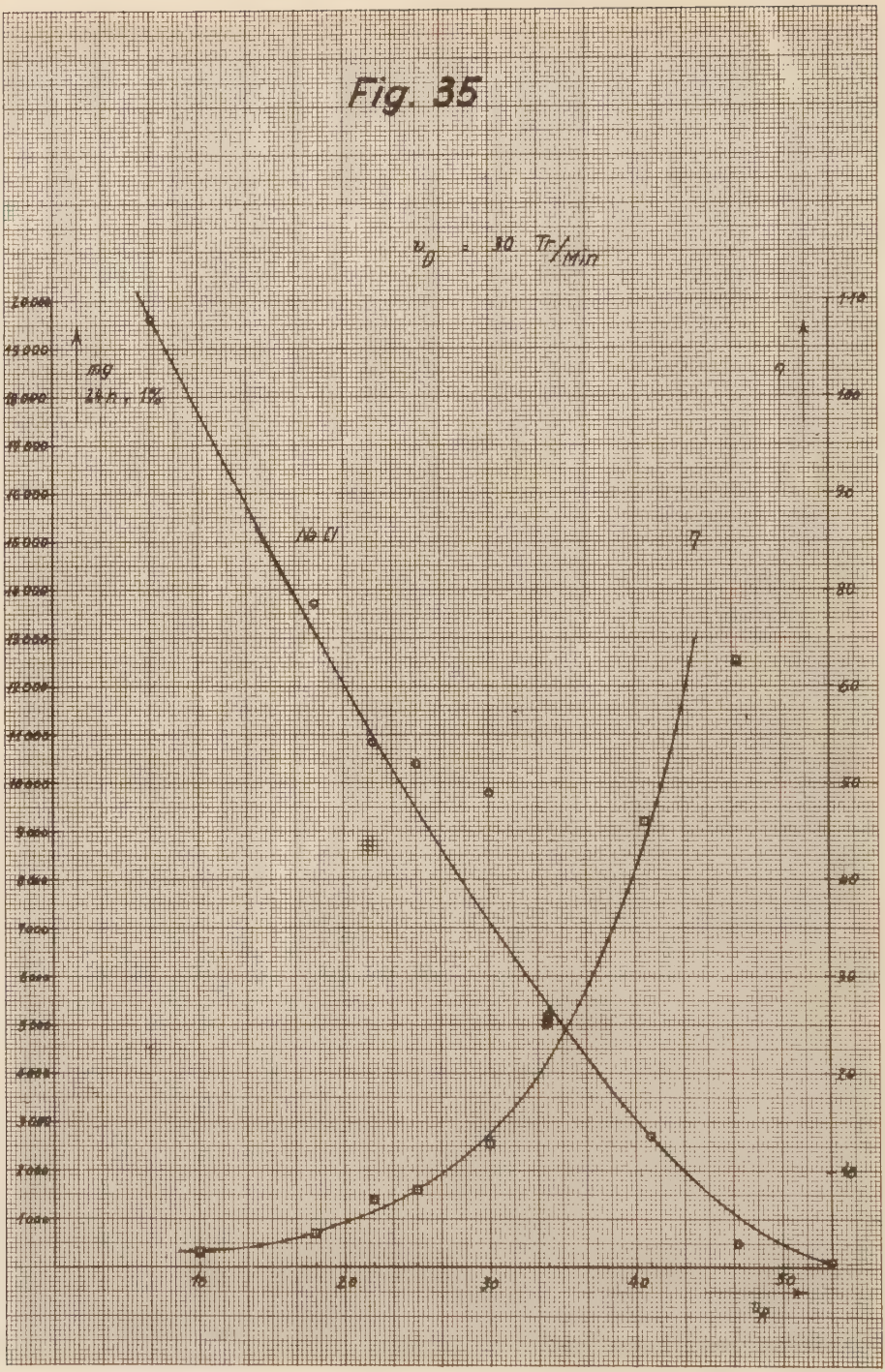
Nr.	v_D Tr	ccm	v_R Tr	ccm	Watt	NaCl 24 h 1% i.K.	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std.	KWh
16	30	1,5	10	0,5	453	19670	10999	1,79	7,9	189,7	85,8
15	30		18	0,9	444	13763	3830	3,62	3,58	124,8	55,6
14	30		22	1,1	449	10891	1552	7,0	2,36	104,2	47,3
13	30		25	1,25	463	10434	1299	7,94	2,23	102,3	47,4
8	30		30	1,5	470	9832	776	12,8	1,81	88,3	41,5
9	30		35	1,75	470	5208	214	25,2	1,43	131,4	61,7
10	30		41	2,05	463	2708	62	46,2	1,20	212,6	98,5
11	30		47	2,35	460	487	7,7	62,6	1,11	1099	505,5
12	30		53	2,65	464	102,6	1,3	192,5	0,87	4095	1898

In Fig. 35) sind Tagesausbeute und Trennfaktor in Abhängigkeit von v_R aufgetragen. Ein Vergleich der beiden Darstellungen Fig. 34) und 35) lässt erkennen, dass durch den Uebergang zur maximalen Heizleistung der Arbeitsbereich des 5 - Zellenapparates ganz beträchtlich erweitert worden ist. Die maximal erreichte Tagesleistung an NaCl beträgt beinahe das Dreifache der Versuche mit herabgesetzter Leistung.

Die Tatsache, dass auch η bei der zweiten Versuchsreihe höhere Werte zeigt, darf indessen nicht so aufgefasst werden, dass die Trennschärfe mit höherer Heizleistung ansteigt. Die Versuchsreihe wurde im ersten Fall vor Erreichen der höchsten η - Werte abgebrochen, weil bei den geringen übertretenden Substanzmengen die Bestimmung des Anreicherungsfaktors Schwierigkeiten bereitete.

Wie aus den Tabellen der Versuchsresultate ersichtlich, wurde für jeden einzelnen Versuch der Stromaufwand, wie unter

Fig. 35



d) beschrieben, ausgerechnet. Die Werte beider Versuchsreihen sind in Fig. 36) in Abhängigkeit von v_R aufgetragen.

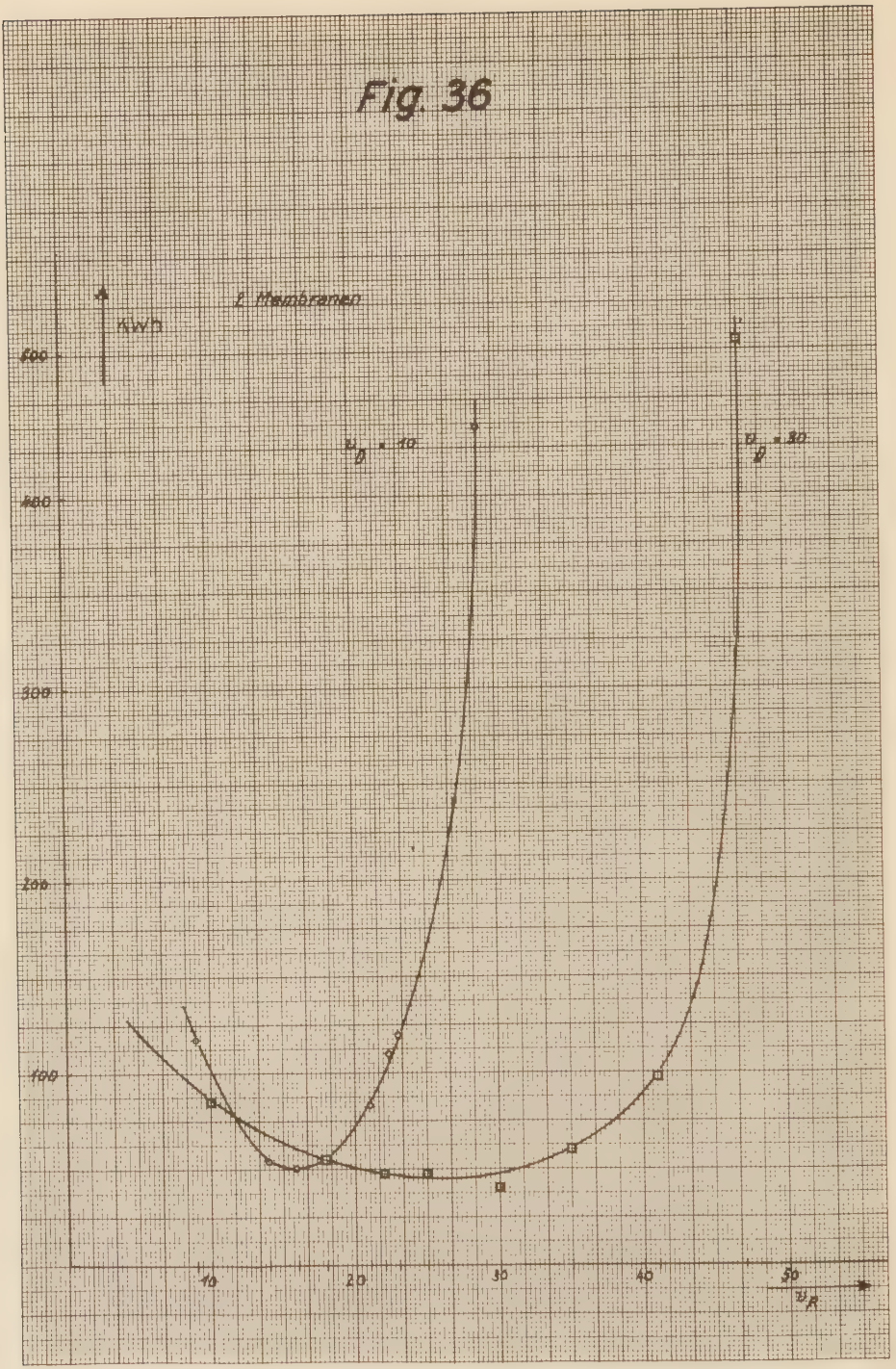
Es zeigt sich, dass in beiden Fällen eine optimale Einstellung existiert, wo der Stromaufwand einen Minimalwert aufweist. Das Minimum liegt bei mittleren Tagesleistungen und mittleren Trennschärfen.

In beiden Fällen wäre es höchst unvorteilhaft, den verlangten Reinheitsgrad von 100 : 1 in einem Arbeitsgang bei $\eta = 100$ erreichen zu wollen.

Auffallend ist die Tatsache, dass das Minimum des Stromaufwandes bei beiden Versuchsreihen in gleicher Höhe liegt. Die beste Einstellung der 1. Versuchsreihe erfordert 51,1 KWh, diejenige der 2. Versuchsreihe 41,5 KWh zur Gewinnung von 100 g NaCl vom Reinheitsgrad 100 : 1. Dabei beträgt, wie angegeben, die eingestellte Heizleistung bei der ersten Reihe nur 1/3 der bei der 2. Versuchsreihe eingestellten. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn die in den Tabellen angegebenen Dialysezeiten verglichen werden. Zu der optimalen Einstellung im ersten Fall gehört eine Laufzeit des Dialysators von 340,9 Std. Im zweiten Fall ist die gleiche Trennung bereits in 88,3 Std. erreicht. Man erkennt, dass durch Herabsetzung der Verdampferleistung auf 1/3 die Dialysezeit um das dreifache verlängert wird.

Es ergibt sich das sehr wichtige Resultat, dass die Wahl der Heizleistung im Apparat keinen Einfluss auf die für eine bestimmte Stofftrennung aufzuwendende gesamte elektrische

Fig. 36



Leistung ausübt. Dagegen wirkt sich jede Vergrösserung der Heizleistung so aus, dass dadurch die Dialysezeit verkürzt wird.

Die Nutzanwendung dieser Erkenntnis führt dazu, alle weiteren Versuche bei maximaler Heizung und damit zwangsläufig auch bei maximaler v_D durchzuführen.

2. Der Einfluss der Zellenzahl.

Diese Versuche sollen dartun, wie Trennschärfe und Leistung bei Verdoppelung der Zahl der Stufen geändert werden.

Es wurde ein 10-stufiger Dialysator mit Einrichtung zur Konstanthaltung von v_R verwendet.

Es wurde eine einzige Versuchsreihe durchgeführt:

v_D = 1,70 ccm, v_R von 1,65 bis 2,30 ccm verändert.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung unbeschränkt.

Schaltung: 4 Gruppen mit zusammen 8 Zellen gemäss Fig. 19)

Erste und letzte Stufe abgeändert nach Fig. 29) und Fig. 26)

2 Membranen pro Zellgruppe eingeschaltet.

Heizleistung maximal.

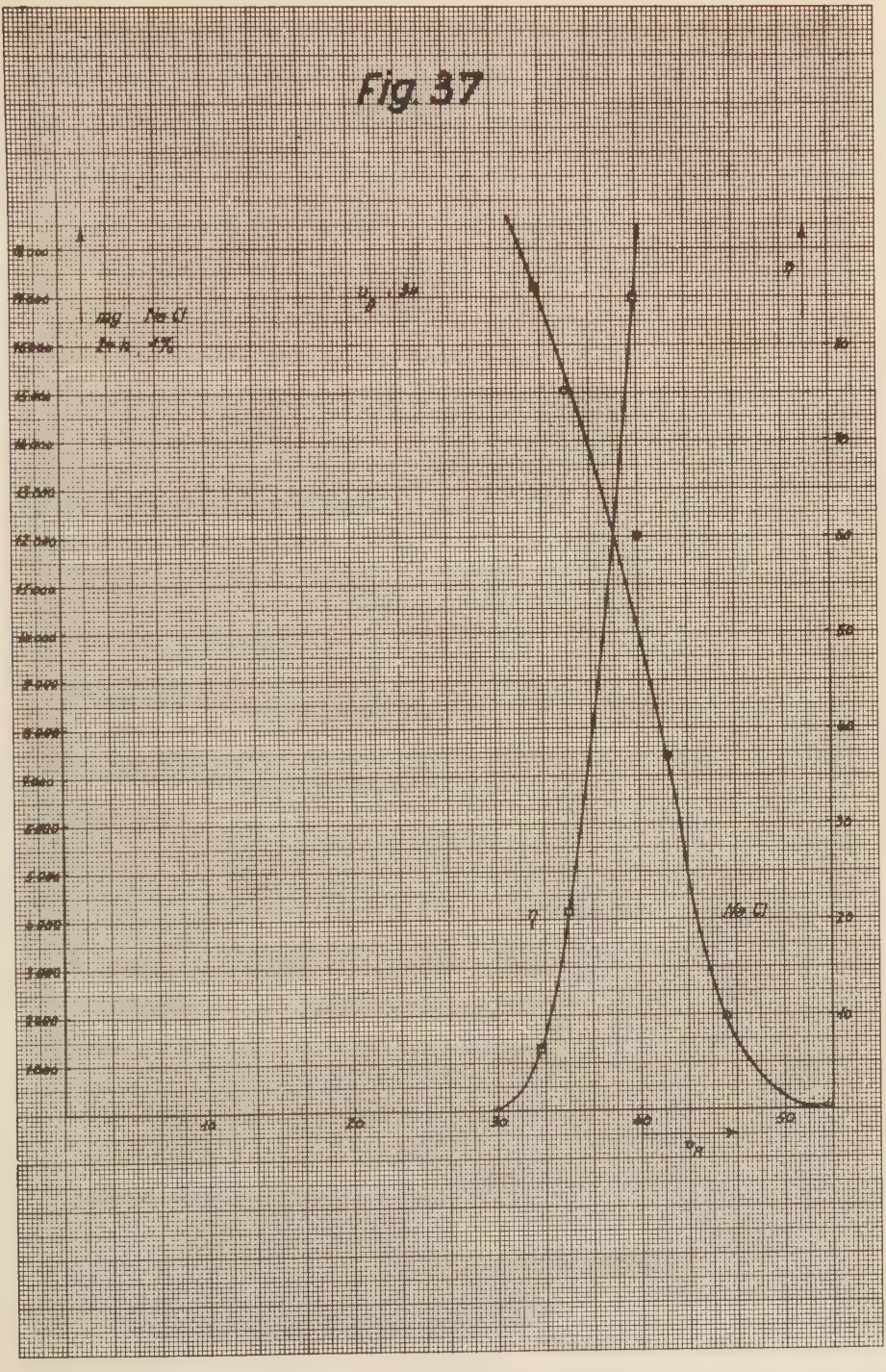
b) Resultate:

Nr.	v_D Tr	v_R Tr	Watt	NaCl 24 h 1% i.K.	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std.	KWh
29	33	33	1035	17184	2747	6,28	2,51	70,0	72,5
28	33	35	1035	15030	896	21,2	1,51	48,2	49,9
25	34	40	1035	12025	155	85,1	1,04	41,4	42,8
27	34	42	1035	7408	11,4	684	0,71	45,8	47,3
26	34	46	1035	1964	1,9	1082	0,66	161,2	166,9

Fig. 37) zeigt die Tagesleistung sowie die Werte des Trennfaktors im selben Massstab wie in den früheren Kurven aufgetragen. Bemerkenswert ist die grosse Steilheit beider Kurven; kleine Veränderungen von v_R rufen sehr grosse Schwankungen der Tagesausbeute und des Anreicherungsfaktors hervor. Es drängt sich hier der Vergleich mit der Arbeitsweise einer Destillierkolonne auf. Ein Destillierapparat mit Fraktionierkolonne liefert dann einen Stoff von gewünschtem Reinheitsgrad in die Vorlage, wenn die Heizung der verdampfenden Flüssigkeit sehr genau eingestellt wird. Erhöht sich die Wärmezufuhr um ein Weniges, so gelangt viel mehr Flüssigkeit in die Vorlage und die Fraktionierung arbeitet schlechter. Sinkt die Wärmezufuhr dagegen etwas unter den Sollwert, so hört der Zufluss nach der Vorlage gänzlich auf.

Genau so empfindlich wie die Destillierkolonne auf die Veränderung der Heizleistung, reagiert der vielstufige Dialysator auf die Variation der Restlösungsgeschwindigkeit. Ein 10 - Zellenapparat ohne automatische Regulierung von v_R wird

Fig. 37



nur dann reproduzierbare Werte für Tagesleistung und Trennschärfe liefern, wenn die Verdampfer an eine Stromquelle konstanter Spannung angeschlossen und störende Temperatureinflüsse ferngehalten werden.

Die graphische Darstellung des Stromaufwandes ergibt auch hier wieder ein ausgeprägtes Minimum (Fig. 38).

Es liegt bei 42,8 KWh, ist also auf gleicher Höhe wie bei den Versuchen mit dem 5 - Zellenapparat.

Es ergibt sich die zweite sehr wichtige Erkenntnis, dass durch Vergrösserung der Stufenzahl eines Dialysators der Stromaufwand für eine bestimmte Trennung nicht verändert wird. Die Dialysezeit dagegen beträgt mit 41,4 Std. beim 10 - Zellenapparat ziemlich genau die Hälfte des günstigsten Wertes beim 5 - Zellenapparat.

Vergrösserung der Stufenzahl verbessert genau wie Erhöhung der Heizleistung bei gegebener Anzahl Stufen die Leistungsfähigkeit und ist ohne Einfluss auf die Stromausbeute der Apparate.

3. Der Einfluss der Membranfläche.

Für diese Versuche wurde der 5- Zellenapparat verwendet, der zur Abklärung des Einflusses der Heizleistung benützt worden war.

1. Versuchsreihe: v_D = 1,5 ccm

v_R von 0,65 bis 2,70 ccm verändert.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung unbeschränkt.

Schaltung: Trennkolonne nach Fig. 8), Kolben und Vorlage nach Fig. 9) und 26).

4 Membranen pro Zellgruppe eingeschaltet.

Heizleistung maximal.

b) Resultate:

Nr.	v_D Tr	ccm	v_R Tr	ccm	Watt	NaCl 24 h 1% i.K.	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std.	KWh
20	30	1,50	13	0,65	480	19454	13346	1,45	12,28	303,2	145,4
19	30		25	1,25	480	13142	5339	2,46	5,11	186,9	89,6
21	30		33	1,65	480	10304	2844	3,63	3,57	166,2	79,8
18	30		42	2,10	480	6150	986	6,31	2,50	199,6	97,8
17	30		54	2,70	460	2327	149	15,69	1,67	345,0	158,6

2. Versuchsreihe: v_D = 1,5 ccm,

v_R von 0,55 bis 1,10 unverändert.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung unbeschränkt.

Schaltung: Trennkolonne nach Fig. 8), Kolben und Vorlage nach Fig. 9) und 26).

1 Membran pro Zellgruppe eingeschaltet (durch Versetzen eines Umleitröhrchens in jeder Gruppe)

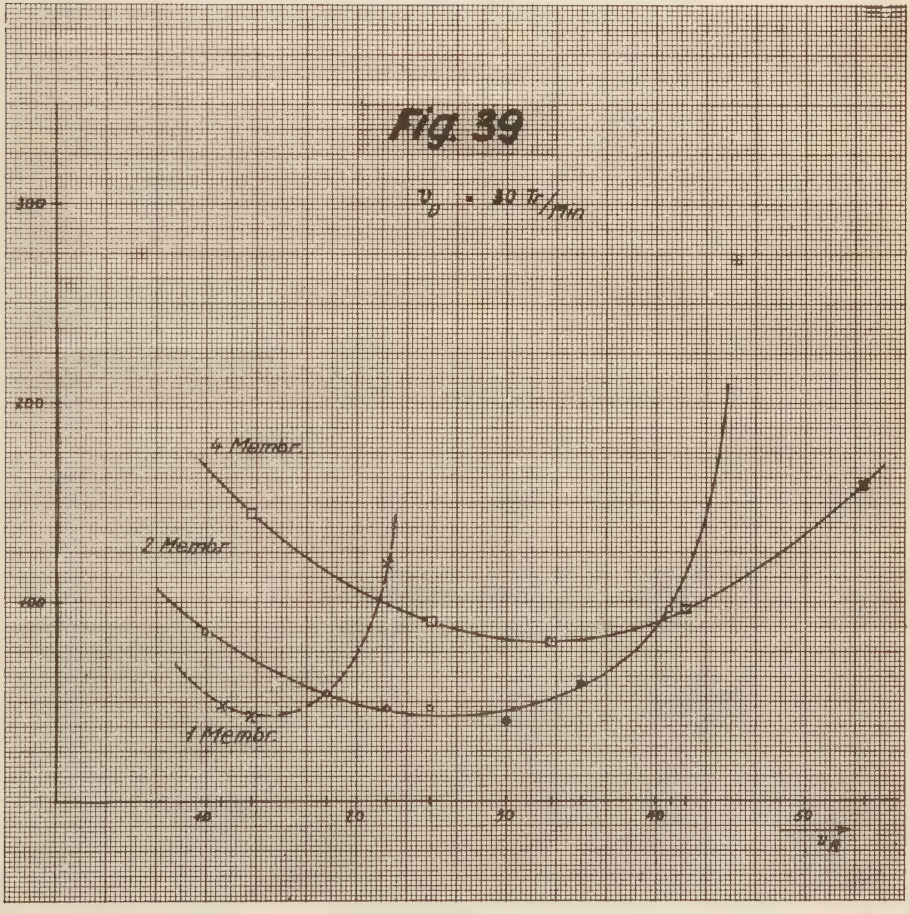
Heizleistung maximal.

b) Resultate:

Nr.	v_D Tr	ccm	v_R Tr	ccm	Watt	NaCl 24 h 1% i.K.	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std.	KWh
22	30	1,50	22	1,10	467	2384	65	36,5	1,28	257,5	120,2
23	30		11	0,55	465	10464	1444	7,33	2,31	105,9	49,2
24	30		13	0,65	451	8489	581	14,83	1,71	96,8	43,6

Diese Versuchsreihe musste vorzeitig abgebrochen werden, weil im Zusammenhang mit der Stromknappheit im Frühjahr 1942 starke Spannungsschwankungen auftraten, die einen Betrieb mit kleinen v_R wegen der Gefahr des Verbrennens von Verdampfern nicht mehr erlaubten.

Der Stromaufwand beider Versuchsreihen ist zusammen mit den Werten der Versuchsreihe mit 2 Membranen am selben Apparat in Fig. 39) aufgetragen.



Bei 4 Membranen pro Zellgruppe arbeitet der Apparat bereits wesentlich ungünstiger; das Stromminimum liegt fast doppelt so hoch als bei 2 Membranen. Die Herabsetzung der Membranfläche auf die Hälfte scheint einen geringeren Einfluss zu haben. Soweit aus den drei Punkten auf den Verlauf der Kurve geschlossen werden darf, liegt das Minimum ungefähr an der Stelle desjenigen von 2 Membranen.

Es geht daraus hervor, dass dem Verhältnis Verdampferleistung zu Membranfläche eine gewisse Bedeutung zukommt. Das bei den meisten Versuchen benutzte Verhältnis: Fläche von 2 Membranen zu 90 Watt Heizleistung darf offenbar bei der Zerlegung von Natriumchlorid - Natriumsulfatmischungen nicht vergrössert, wohl aber ohne Einbusse in der Stromausbeute verkleinert werden.

Zur Ausnützung der grossen einstellbaren Membranfläche müsste die Verdampferleistung ein Mehrfaches der bei den beschriebenen Apparaten möglichen betragen. Die Leistungsfähigkeit der Apparate ist also durch die Verdampferleistung begrenzt.

4. Die Anreicherung von Na_2SO_4.

Die Versuche zur Anreicherung der schwerer dialysierenden Komponente wurden an einem 10 - Zellenapparat durchgeführt: Versuche A bis F: v_D = 1,25 ccm,

v_R von 1,50 bis 4,00 ccm verändert.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung unbeschränkt.

Schaltung: 8 Stufen gemäss Fig. 8).

Erste Stufe abgeändert nach Fig. 40) für die Versuche A - D und Fig. 30) für E und F. Letzte Stufe nach Fig. 32).

9 Membranen pro Zellgruppe eingeschaltet (Maximale Fläche).

Heizleistung maximal.

b) Resultate:

Nr.	v_D Tr.	v_R Tr	ccm	Watt	Na_2SO_4 24 h 1% i.K.	NaCl 24 h 1% i.K.	η	Anzahl Dialysen n	Std.	KWh
D	25	30	1,50	685	646	0,22	5185	0,538	400	274
C	25	33	1,65	700	790	38	26,8	1,402	852	595,5
B	25	40	2,00	700	2732	706	4,25	3,183	559,8	392
A	25	52	2,60	700	15619	6239	2,96	4,245	130,2	91,1
E	25	61	3,05	780	16765	14947	1,12	40,6	1161	905,5
F	25	80	4,00	743	46505	45684	1,018	263	2710	2012

Fig. 41) zeigt wie üblich Tagesausbeute und Trennfaktor in Abhängigkeit von v_R. Die Kurven weisen die für einen 10 - Zellenapparat kennzeichnende Steilheit auf. Wie man erkennt, ist die Abhängigkeit der Tagesleistung von v_R umgekehrt gegenüber den Schaltungen, bei denen NaCl angereichert wird. Mit zunehmender v_R steigt hier die Tagesleistung an und sinkt der Anreicherungsfaktor ab.

Fig. 40

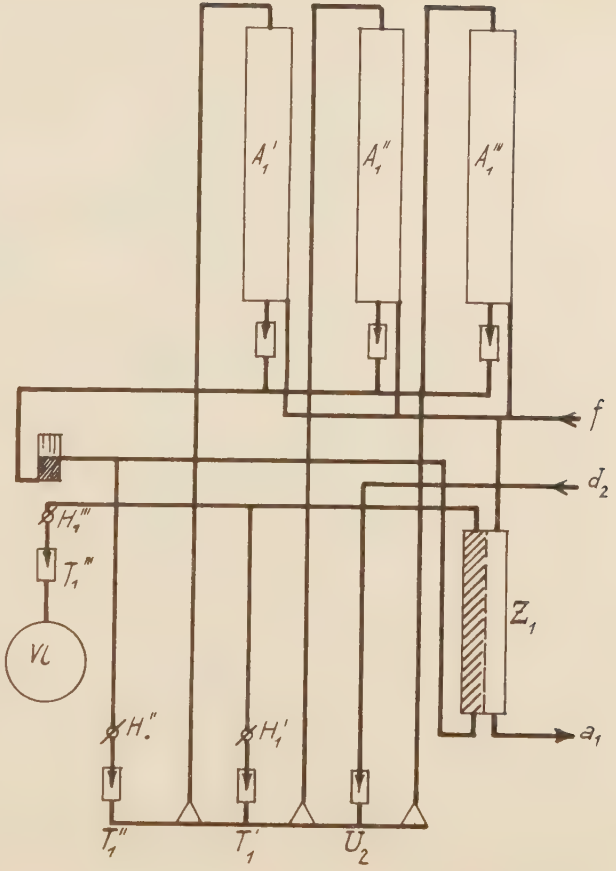
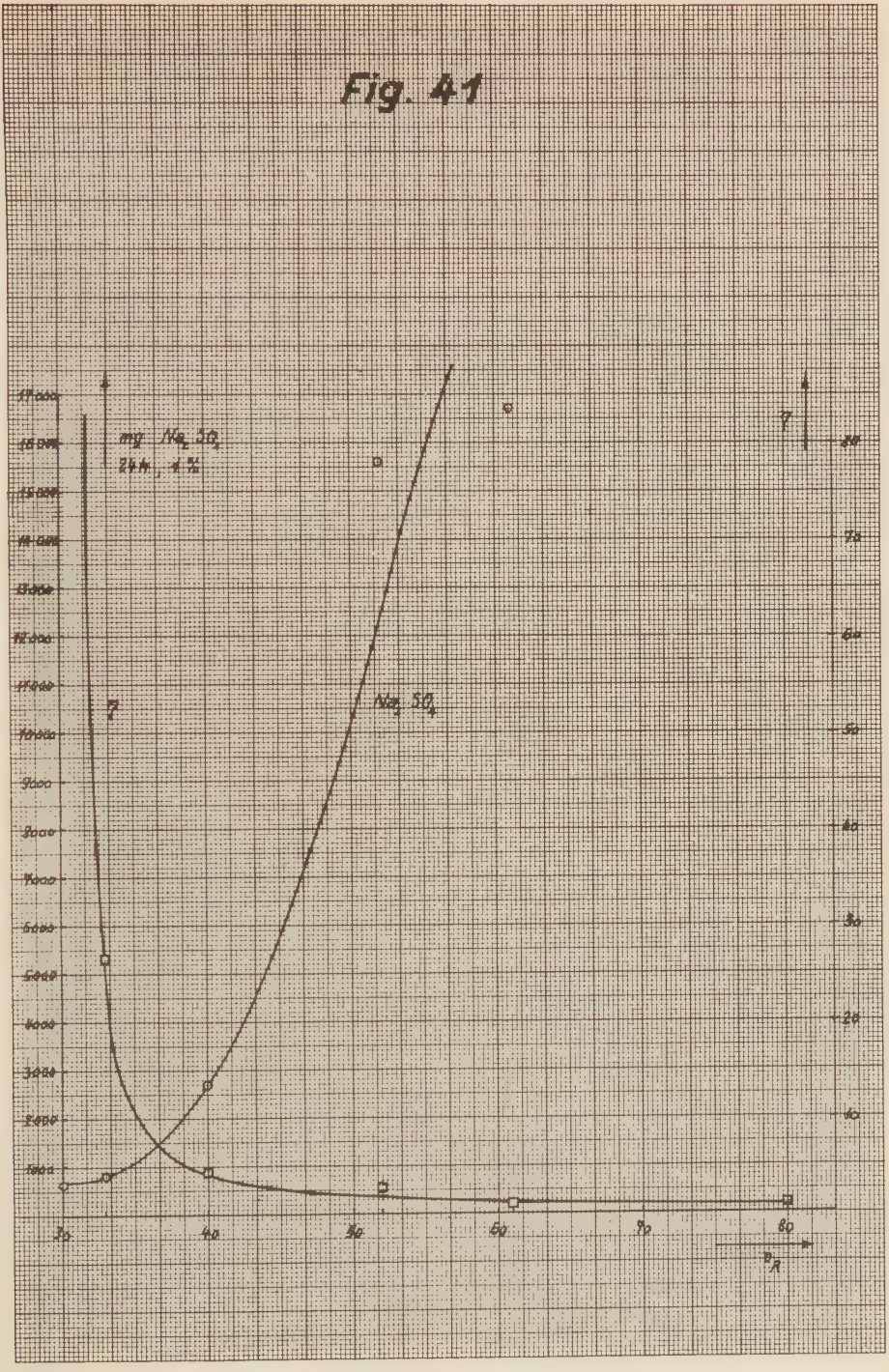
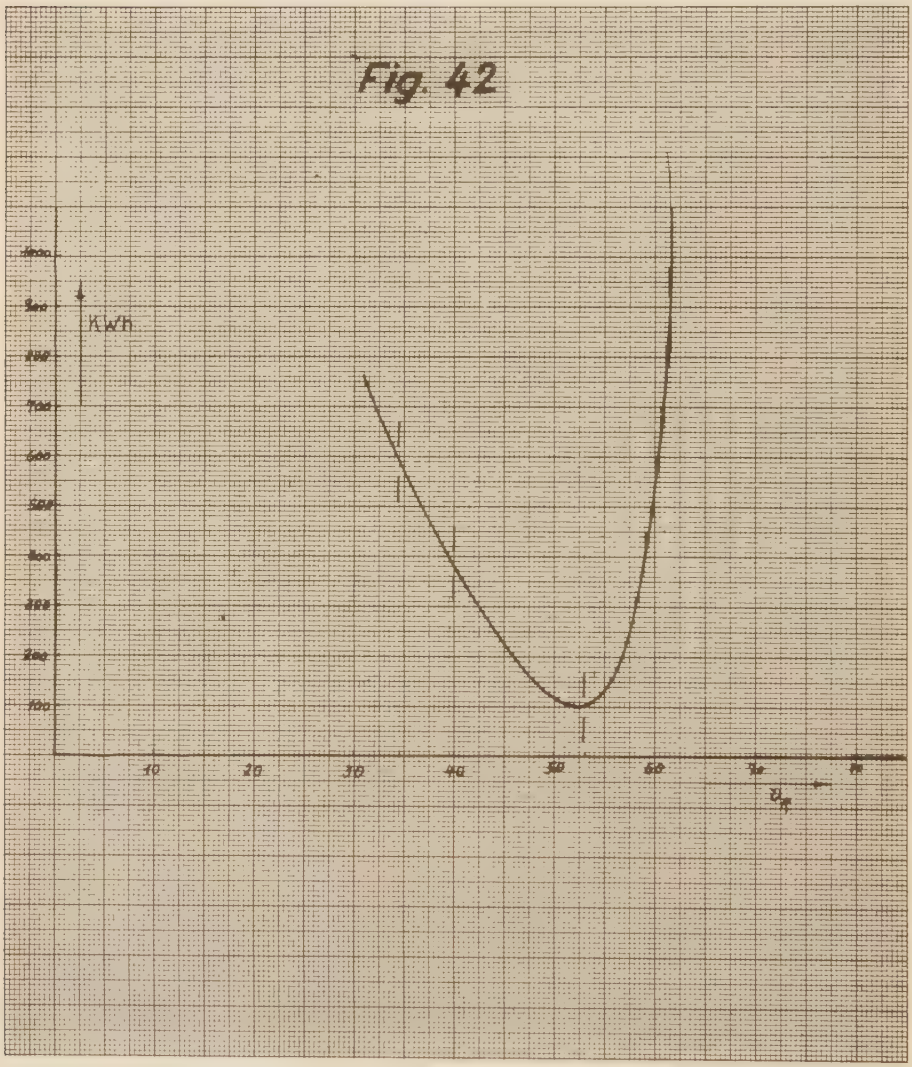


Fig. 41



Die Stromausbeute (Fig. 42) zeigt viel ungünstigere Werte als im Falle der Anreicherung des NaCl. Die Kurvenpunkte stellen die aus sehr vielen Einzelversuchen gewonnenen Mittelwerte dar.



Da v_R bei diesen Versuchen, wie aus der Beschreibung der Schaltung hervorgeht, nicht selbsttätig konstant gehalten wurde, liess sich eine genaue Uebereinstimmung der Analysenwerte aufeinanderfolgender Fraktionen nicht erreichen. Die dargestellten Werte dieses Versuches sind deshalb mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Diese Versuche wurden zeitlich ausgeführt, bevor der Einfluss der Membranfläche abgeklärt war. Es wurde angenommen, eine möglichst grosse Fläche sei dem Wegdialysieren der leichter durch die Membran tretenden Substanz förderlich und verbessere die Leistung des Apparates.

Der hohe Stromaufwand lässt aber doch den Schluss zu, dass auch hier das Verhältnis Membranfläche zu Verdampferleistung massgebend ist, und die Vermutung liegt nahe, dass mit kleinerer Fläche bessere Leistungen erzielt werden könnten.

5. Die gleichzeitige Anreicherung von NaCl und Na_2SO_4.

a) Betriebsbedingungen:

Volumen der zu dialysierenden Lösung beschränkt.

Schaltung: Anschluss des Kolbens gemäss Fig. 33).

2 Trennkolonnen nach Fig. 8), fünfstufig, ohne Einrichtung zur Konstanthaltung von v_R.

Anschluss der zwei Vorlagen für Sulfat und Chlorid nach Fig. 30) und 26).

Trennkolonne für NaCl: 2 Membranen pro Zellgruppe.

Trennkolonne für Na_2SO_4 : 9 Membranen pro Zellgruppe.
v_D und Heizleistung in beiden Hälften maximal.

b) Versuchsdurchführung.

Der Inhalt beider Vorlagen wurde täglich analysiert, ebenso die Zusammensetzung der Lösung im Kolben. Nach vier Tagen zeigte sich, dass in der Hälfte der Apparatur, die auf Anreicherung des Sulfates hinarbeitete, v_R zu klein gewählt worden war, sodass überhaupt kein Chlorid in die Vorlage gelangte. Es wurde deshalb, wie aus den Tabellen ersehen werden kann, v_R von 32 auf 40 Tr/Min erhöht. Der Versuch wurde fortgesetzt, bis die Salzmenge im Kolben auf ca. 1/13 des Anfangswertes abgesunken war.

c) Resultate:

Nr.	Zellen	Membran	v_R	Vorlage für NaCl: ccm 24 h	mg NaCl 24 h	mg Na_2SO_4 24 h	mg NaCl + Na_2SO_4 24 h	η	Kolben $\frac{Na_2SO_4}{NaCl}$	NaCl %	Na_2SO_4 %
								Einwaage:		16,72 g	84,23 g
1	2	5	-	-	-	-	-	-	5,05	0,601	3,03
2			28	1590	1367	985	2352	7,00	5,56	0,39	2,17
3			30	1600	1760	1600	3360	6,12	6,12	0,34	2,08
4			33	1356	1545	596	2141	15,85	6,85	0,27	1,85
5			34	1710	1539	1128	2667	9,34	6,65	0,18	1,23
6			33	1500	795	705	1500	7,51	6,97	0,19	1,325
7			31	1450	551	914	1465	6,97	8,19	0,13	1,10
8			32	1360	687	748	1435	7,52	8,912	0,114	1,016
9			29	1541	593	693	1286	7,62	8,49	0,106	0,9
10			31	1461	562	687	1249	6,96	9,463	0,082	0,776
11			30	1400	385	385	770	9,46	9,472	0,072	0,682
12			31	1400	329	301	630	10,32	10,14	0,058	0,588
Total übergetreten					10113	8742	18855		Noch im Kolben:	1,613g	16,34g
						Fortsetzung des Versuches					
13			30	1200	354	930	1284	3,85	11,33	0,06	0,68
14			34	1350	149	135	284	12,46	10,76	0,05	0,54
15			34	1400	126	56	182	23,21	10,30	0,046	0,474
16			33	1420	106	47	153	23,6	11,28	0,042	0,474
17			29	1330	157	126	283	13,99	10,05	0,038	0,382
18			31	1470	117	62	179	18,89	10,55	0,036	0,38
19			29	1408	132	96	228	14,56	12,78	0,030	0,389
20			33	1400	64	33	97	24,92	10,70	0,026	0,279
21			32	1200	29	14	43	21,4	10,82	0,024	0,258
Total übergetreten:					1234	1499	2733		Noch im Kolben:	0,667g	7,18g

Kolben		Vorlage für Na_2SO_4:						
NaCl + Na_2SO_4 %	$\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$	Zellen	Membran	v_R	ccm 24 h	mg NaCl 24 h	mg Na_2SO_4 24 h	mg Na_2SO_4 + NaCl 24 h	η
100,91g									
3,63	0,198	9	5	-	-	-	-	-	-
2,56	0,179			31	2720	-	310	310	-
2,42	0,163			32	3000	-	1266	1266	-
2,12	0,145			33	2700	-	1196	1196	-
1,41	0,150			42	3770	270	4960	5230	2,69
1,515	0,143			39	3360	530	7780	8310	2,20
1,23	0,122			40	3600	431	5234	5665	1,735
1,13	0,112			40	3500	473	3990	4463	1,03
1,006	0,117			39	3266	376	4115	4491	1,23
0,858	0,105			40	3241	308	3759	4067	1,428
0,754	0,105			40	3300	297	3630	3927	1,28
0,646	0,100			38	3380	254	3532	3786	1,46
17,95g		Total übergetreten:				2939	39772	42711	
nach 14 Tagen:									
0,74	0,088			36	1200	74	1134	1208	1,35
0,59	0,092			41	3580	177	2861	3038	1,49
0,52	0,09			40	3470	131	2430	2561	1,80
0,516	0,09			40	3320	114	2038	2152	1,60
0,42	0,09			37	3220	81	1603	1684	1,78
0,416	0,09			37	3120	69	1353	1422	1,77
0,419	0,078			34	2890	39	1095	1134	2,54
0,305	0,09			39	3500	73	1583	1656	1,68
0,282	0,09			40	3580	79	1686	1765	1,81
7,85g						837	15783	16620	

d) Diskussion.

Bilanz der Stoffe.

	NaCl	Na_2SO_4
Eingewogen im Kolben:	16,72 g	84,23 g
Verhältnisse nach 12 Tagen:		
Es wurden gefasst:	NaCl	Na_2SO_4
In der Chlorid-Vorlage	10,11 g	8,74 g
	= 60,5 %	= 10,4% d. Einwaage
In der Sulfat-Vorlage	2,939 g	39,772 g
	= 17,6 %	= 47% d. Einwaage
Verbesserung des Reinheitsgrades der gewonnen Salze gegenüber der Ursprungslösung	5,86fach	2,68 fach
Im Kolben verblieben:	1,613 g	16,34 g
In der Apparatur verblieben:	2,06 g	19,38 g
Verhältnisse nach Beendigung des Versuches.		
Es wurden gefasst:		
In der Chlorid-Vorlage	11,34 g	10,24 g
	= 67,8 %	= 12,2% d.E.
In der Sulfat-Vorlage:	3,78 g	55,55 g
	= 22,6 %	= 65,9% d.E.
Der Reinheitsgrad der gewonnenen Salze ist gegenüber der Ursprungslösung verbessert	5,59 fach	2,92 fach
Im Kolben verblieben:	0,66 g	7,18 g
Im Apparat verblieben:	0,94 g	11,26 g

Die Durchführung eines derartigen Trennversuches ist so gedacht, dass die beiden Apparatehälften derart aufeinander abgestimmt werden, dass das Konzentrationsverhältnis der Salze im Kolben bis zum Verschwinden der einen Komponente konstant bleibt. Die Abgleichung kann durch Rechnung oder experimentell ermittelt werden. Es müssen sowohl die Trennfaktoren, als auch die Tagesleistungen beider Seiten in bestimmtem Verhältnis zueinander stehen.

Experimentell lässt sich eine annähernde Konstanz des Konzentrationsverhältnisses im Kolben verwirklichen. Aus den Zahlen in der mittleren Kolonne geht hervor, dass das Verhältnis $\frac{Na_2SO_4}{NaCl} = 5{,}05$ in der vorgelegten Lösung im Laufe des Versuches stetig zunahm. Das bedeutet eine relative Verarmung an NaCl. Es ist leicht einzusehen, dass durch die Wahl eines besseren Trennfaktors in der das Sulfat anreichernden Hälfte der Apparatur der Verarmung entgegengewirkt worden wäre. Der erwähnte Uebergang von 32 zu 40 Tr/Min in der Restlösungsgeschwindigkeit bedeutete somit eine Ueberkompensierung. Um die Ergebnisse nicht zu unübersichtlich zu gestalten, wurden die Einstellungen während des Versuches nicht weiter verändert.

Bemerkenswert ist das Ansteigen des Anreicherungsfaktors in der Chlorid - Vorlage. Es ist zum Teil zurückzuführen auf die im Mittel etwas grössere Geschwindigkeit im Lösungsstrom gegen Ende des Versuches. Daneben scheint hier bereits eine Erscheinung aufzutreten, die später bei Versuchen mit einer

einzelnen Trennzelle beobachtet wurde. Es handelt sich um eine gegenseitige Beeinflussung der beiden dialysierenden Salze.

Diese Schaltung hat vor allen andern Anordnungen mit beschränktem Lösungsvolumen den Vorteil, dass sie ein kontinuierliches Arbeiten ermöglicht. Da bei richtiger Einstellung beide Stoffe gleichmässig aus dem Kolben weggeführt werden, bleibt der Anreicherungseffekt in den beiden Vorlagen unverändert erhalten. Wenn durch reglmässig in kleinen Zeitabständen erfolgendes Auflösen der zu trennenden Stoffe in der Kolbenflüssigkeit dafür gesorgt wird, dass die Konzentration der Ausgangslösung erhalten bleibt, lassen sich die gewünschten Stoffe aus den Vorlagen dauernd in gleichbleibender Reinheit und Menge entnehmen.

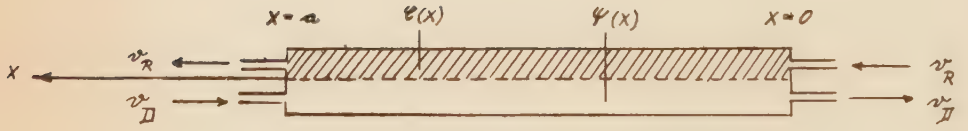
VII. Vergleich zwischen Experimenten und Theorie.

1. Allgemeines.

P. von Tavel hat die Leistung des Stufendialysators einer theoretischen Behandlung unterzogen. Die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Experimente werden im Folgenden mit den Forderungen der Theorie verglichen.

Ausgangspunkt für die theoretische Behandlung ist die einzelne, nach dem Gegenstromprinzip geschaltete Trennzelle (Fig. 43).

Fig. 43



Es bedeuten:

x = Längenkoordinate der Zelle (in Richtung des R - Stromes)

a = Länge der Zelle

v_D = Geschwindigkeit des Dialysatstromes

v_R = Geschwindigkeit des Rest-Stromes

$n = \frac{v_D}{v_R}$ = Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten

$\varphi(x)$ = Konzentration in der R - Kammer

$\psi(x)$ = Konzentration in der D - Kammer

α_o = Konzentration beim Eintritt in die R - Kammer

α = Konzentration am Ende der R - Kammer

K = Konstante.

Für die R - Kammer gilt:

$$1) \quad f = \frac{\varphi(a)}{\alpha_o} = \frac{1 - n}{1 - n \cdot e^{\frac{K}{v_R}}}$$

Diese Formel verdanken wir Herrn Prof. Dr. Hugo Hadwiger, welcher die Freundlichkeit besass, auf Anregung des organisch - chemischen Laboratoriums die Dialyse im Gegenstromprinzip mathematisch zu behandeln.

f bedeutet darin das Verhältnis der eintretenden und der austretenden Lösung. Die Gleichung gilt für jede Komponente des zu trennenden Substanzgemisches. Jeder Molekelart kommt ein besonderer Wert der Konstanten K zu. Das K enthält sowohl Apparatedimensionen wie Kammerlänge, Kammerquerschnitt, Membranfläche, als auch Eigenschaften der zu trennenden Sub-

stanz wie Dialysekoeffizient.

Formeln für die Berechnung des K aus den obigen Grössen liegen nocht nicht vor. Dagegen lässt sich K nach Gleichung 1) experimentell bestimmen, indem man bei einer Dialysierzelle v_R und v_D über längere Zeit konstant hält und f analytisch ermittelt. Bei einer Variation von v_R und v_D lässt sich ferner prüfen, ob die Beziehung 1) erfüllt ist.

Die Kenntnis des Faktors f der Einzelzelle bietet die Möglichkeit, die Leistung eines vollständigen Dialysators mit mehreren Trenneinheiten zu berechnen. Hierbei muss zwischen den beiden Schaltungsarten zur Anreicherung des raschest oder langsamst dialysierenden Stoffes unterschieden werden.

Für die Schaltung zur Anreicherung des raschest dialysierenden Anteils ergibt sich nach von Tavel:

$$2) \quad S = \frac{\alpha_o (1 - f)^N \cdot v_D \cdot 1440}{A_N}$$

Für die Schaltung zur Anreicherung des langsamst dialysierenden Anteils gilt

$$3) \quad S = \frac{\alpha_o \cdot f^N \cdot v_R \cdot 1440}{A_N}$$

wobei: S = Tagesausbeute (mg Substanz in 24 Std.)

α_o = Anfangskonzentration im Kolben (g pro ccm)

v_D = Geschwindigkeit des Dialysatstromes (in ccm pro Min.)

v_R = Geschwindigkeit der Restlösung (in ccm pro Minute)

N = Anzahl Zellen.

$A_N = A_{N-1} - f\,(1 - f)\,A_{N-2}$, wobei $A_o = 1$, $A_1 = 1$

A_N ist der Faktor, der zusammen mit f^N die Abhängigkeit der Tagesausbeute von der Zellenzahl bestimmt. Bei null Zellen, wenn die Lösung beispielsweise in einem Rohre strömt, geht Gleichung 3) über in

$$3)' \quad S = \frac{\alpha_o \cdot f^o \cdot v_R \cdot 1440}{A_o} = \alpha_o \cdot v_R \cdot 1440$$

Es ist leicht ersichtlich, dass hier A_o nur = 1 sein kann. Ebenso muss beim 1 - Zellenapparat $A_1 = 1$ sein.

Für den 5 - Zellenapparat ergibt sich somit die Entwicklung:

$$A_2 = A_1 - f(1-f)\,A_o$$
$$A_3 = A_2 - f(1-f)\,A_1$$
$$A_4 = A_3 - f(1-f)\,A_2 \quad ; \quad A_5 = A_4 - f\,(1-f)\,A_3$$

Die Gleichungen sind anwendbar, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten v_R beziehungsweise v_D in allen Zellen gleich sind.

Für die Anwendung von Gleichung 3 muss die letzte Zelle vor der Vorlage geschaltet sein, wie in Fig. 8) die Zelle Z_4.

Bei Anwendung einer Kreislaufschaltung der letzten Zelle gemäss Fig. 40) gilt die Formel 4:

$$4) \quad S = \frac{\alpha_o \cdot f^N \cdot v_R \cdot 1440}{A_N - A_{N-1} \cdot f\,(1-q)}$$

worin q das Verhältnis $\frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit in d.Vorlage}}{\text{Strömungsgeschwindigkeit d.Restlösung}}$ darstellt. Für q = 1 geht, wie ersichtlich, die Gleichung 4) in Gleichung 3) über.

Die Gleichungen bestätigen die schon von Rottenberg experimentell festgestellte Beziehung, dass die Tagesausbeute in der Vorlage proportional der Ausgangskonzentration im Kolben ist.

2. Ergebnisse an den NaCl - und Na_2SO_4 - Mischungen.

Von den Salzen NaCl und Na_2SO_4 wurden Lösungen bekannten Gehaltes in der Einzelzelle (Zellgruppe gemäss Fig. 15) zur Ermittlung der K- Werte untersucht. Es zeigte sich hiebei, dass bei beiden Salzen K etwas von der Konzentration und auch von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig war. Ferner war das K jeder Salzart von der Gegenwart der zweiten Komponente abhängig. Bei mittleren Konzentrationen ergaben sich ungefähr folgende Werte:

Anzahl Membranen	Salz	K - Wert
2	NaCl	$2{,}0 \pm 0{,}2$
	Na_2SO_4	$1{,}0 \pm 0{,}2$
9	NaCl	$9 \pm 0{,}5$
	Na_2SO_4	$4{,}5 \pm 0{,}5$

Unter Benützung dieser experimentell ermittelten K - Werte lassen sich nun für jede Zellenzahl des Stufendialysators und für jede Grösse von v_R und v_D die Tagesausbeuten an NaCl und Na_2SO_4 berechnen.

Diese Berechnung sei am folgenden Beispiel durchgeführt:

Anreicherung des NaCl:

Anzahl Zellen = 5

Membranen pro Gruppe = 2

v_D = 1,5 ccm/Min.

Nach Gleichung 1) ergeben sich für NaCl folgende Werte von f in Abhängigkeit von v_R :

v_R	f
0,5	0,0467
1,0	0,260
1,5	0,430
2,0	0,530
2,5	0,610
3,0	0,673

Für Na_2SO_4 ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle:

v_R	f
0,5	0,190
1,0	0,460
1,5	0,600
2,0	0,673
2,5	0,733
3,0	0,783

Diese Resultate werden zweckmässigerweise graphisch dargestellt, sodass für alle Zwischenwerte von v_R die zugehörigen f - Werte einfach abzulesen sind.

Nun wendet man Gleichung 2) an, um die Tagesausbeute an NaCl und Na_2SO_4 in Abhängigkeit von v_R zu bestimmen. Man erhält die Werte der folgenden Tabelle:

v_R	K=2 NaCl	K = 1 Na_2SO_4
1,10	12620	4100
1,25	10350	2810
1,50	6490	1450
1,70	4320	865
2,00	2590	324
2,35	1360	64,9
2,65	677,8	--
3,00	280,5	--

In Fig. 44) sind diese Werte graphisch aufgetragen. Man erkennt den raschen Anstieg der Tagesausbeuten beider Substanzen mit abnehmender v_R. Die gestrichelten Kurven stellen die experimentell gefundenen Werte dar. Bei den früheren Darstellungen war v_R in Tr/Min angegeben worden; der Umrechnung in ccm/Min liegt die Annahme zugrunde, dass 20 Tr/Min = 1 ccm/Min zu setzen sind.

In gleicher Weise wurde die Berechnung für die Versuche 1 bis 7 durchgeführt. Die Einstellung war:

Anzahl Zellgruppen; 5

Membranen pro Gruppe : 2

v_D 0,5 ccm.

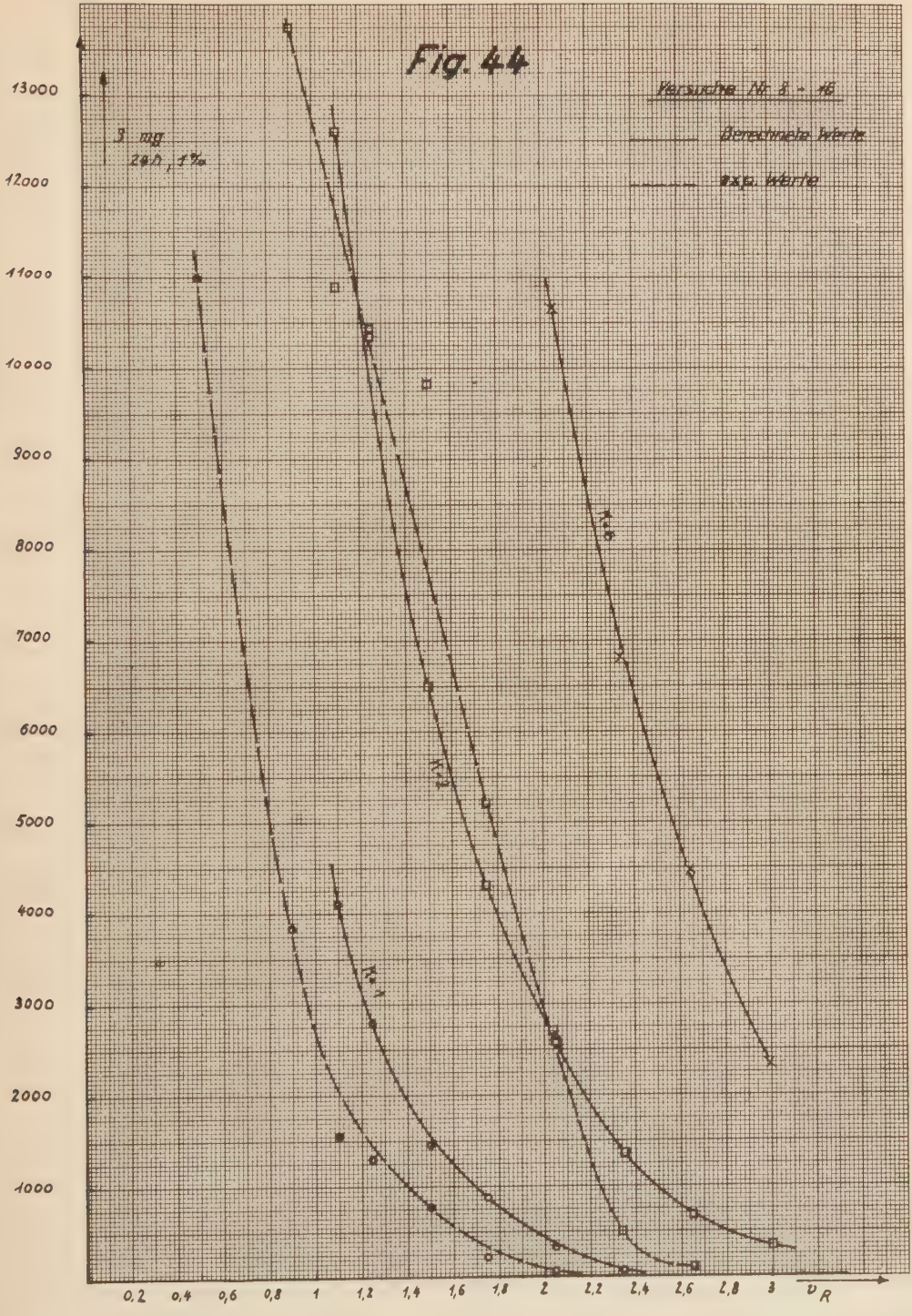


Fig. 44
Versuche Nr. 8 - 16
Berechnete Werte
exp. Werte
5 mg
2 ø 0,1 %
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
2,2
2,4
2,6
2,8
3
v_R
K=0
K=2
K=4

Das Ergebnis der Berechnung zeigt Fig. 45). Die Kurven erlauben den unmittelbaren Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Werten.

Es wurden auch für die Schaltung zur Anreicherung des Na_2SO_4 die Tagesausbeuten in Abhängigkeit von v_R berechnet, und zwar für die Einstellung:

Anzahl Zellgruppen: 10

Membranen pro Gruppe: 9

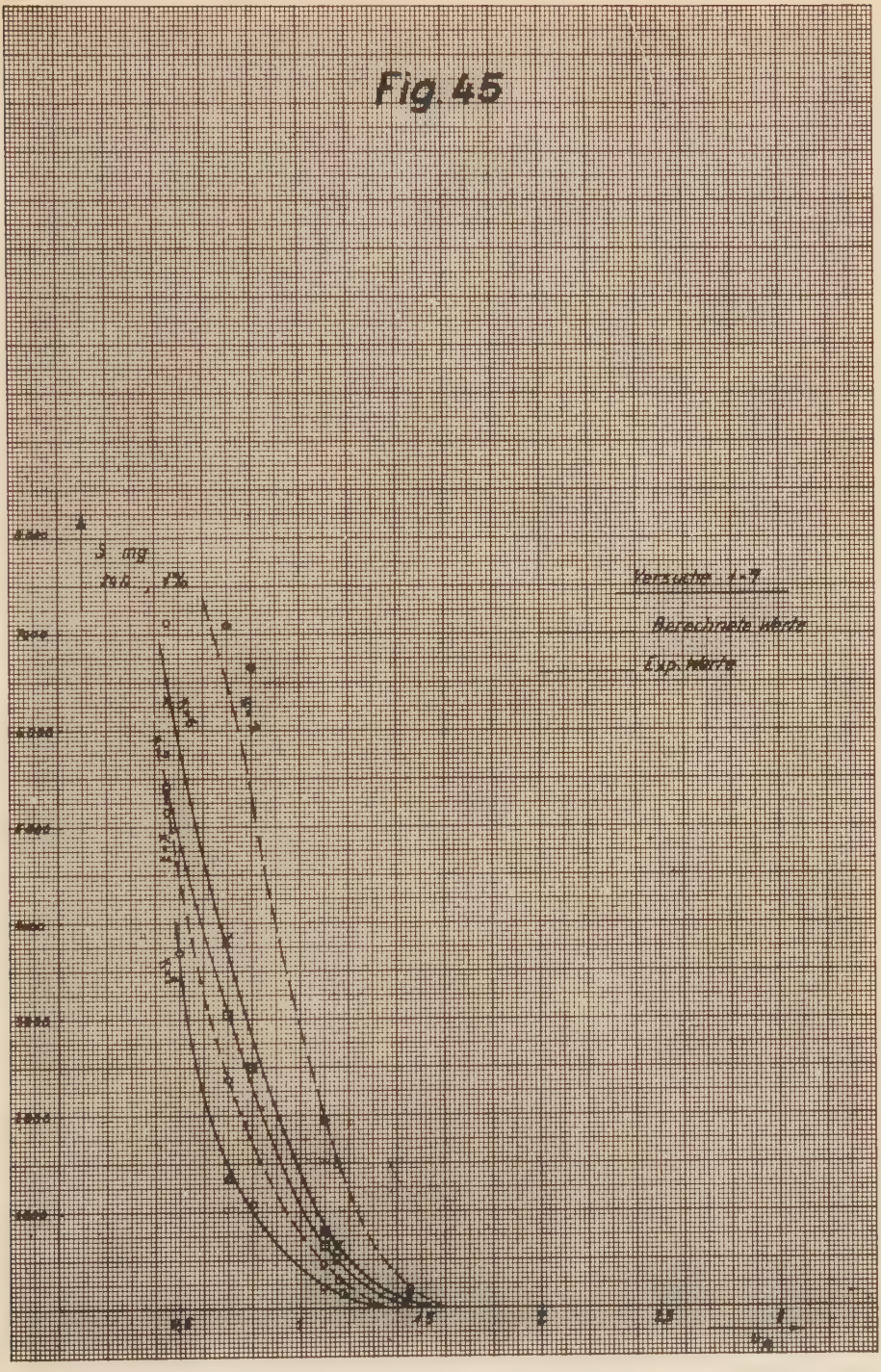
v_D 1,25 ccm/Min.

Die Berechnung wurde mit Hilfe von Gleichung 4) ausgeführt, welche die spezielle Schaltung der Stufe 1 gemäss Fig. 40) berücksichtigt. Die Kurven sind somit mit denjenigen der Versuche A, B, C und D vergleichbar. Vor Beginn des Versuches E wurde die Schaltung der letzten Zelle abgeändert; diese Werte lassen sich nicht unmittelbar mit den vorhergehenden vergleichen (Fig. 46).

Aus diesen Darstellungen ist zu entnehmen, dass die experimentell ermittelten, sowie die rechnerisch gefundenen Kurven in ihrem Verlauf weitgehend übereinstimmen. Dass sie nicht zur Deckung gebracht werden können, beruht auf folgenden Ursachen:

1. Die theoretische Behandlung stützt sich auf die Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient eines Stoffes eine konstante, von der Konzentration unabhängige Grösse sei. Die Versuche mit der Einzelzelle zeigten, dass dies bei den untersuchten Salzen nicht der Fall ist.

Fig. 45



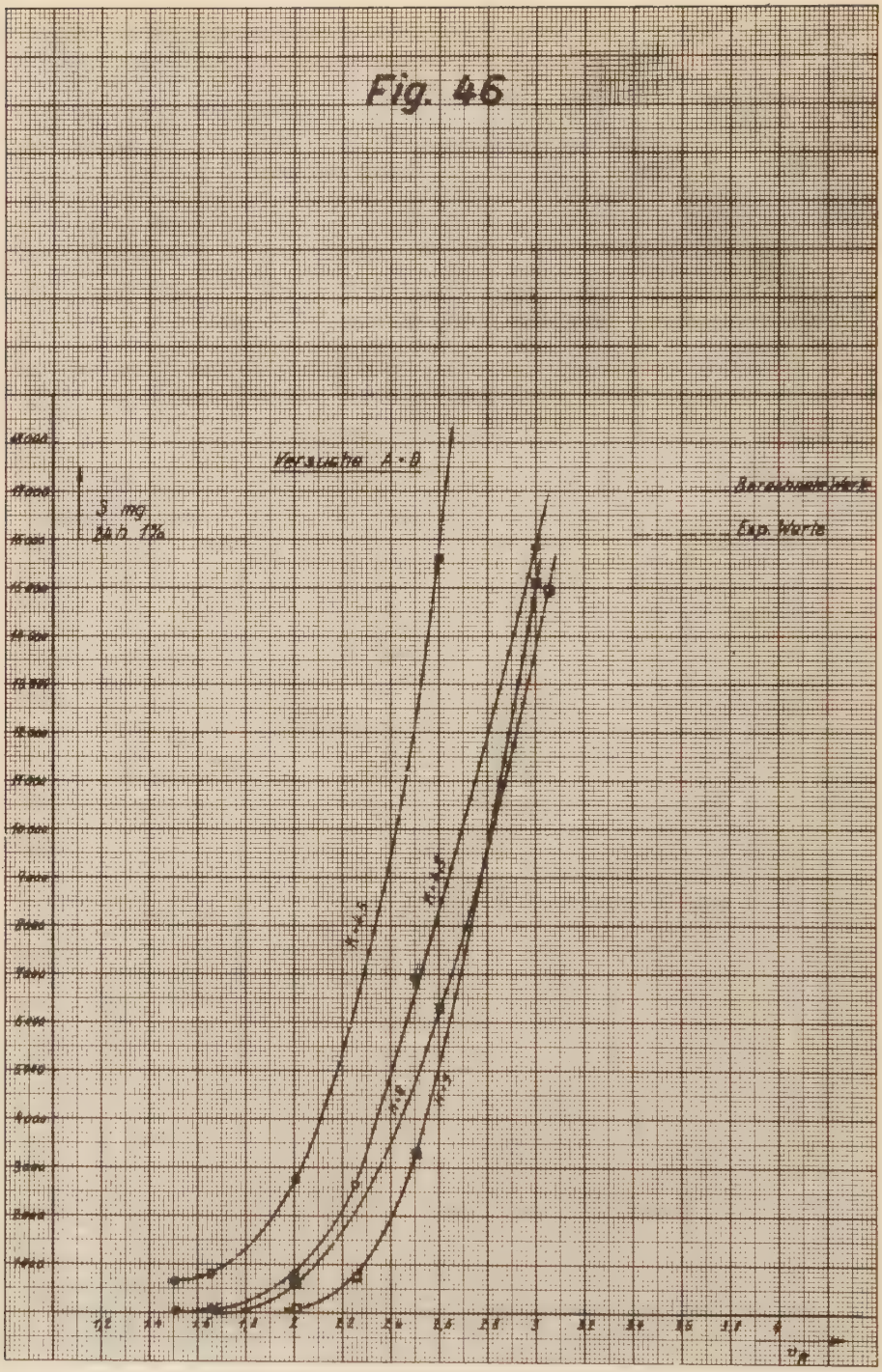


Fig. 46
Versuche A - B
Berechnete Werte
Exp. Werte
3 mg
Ra D Th

2. Nach der Theorie sollten die für beliebig gewählte Einstellungen von v_R und v_D, sowie für beliebige Konzentrationen gefundenen K - Werte gleich gross sein. Auch das trifft nur annähernd zu. Neben der Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten, der in der Grösse K enthalten ist, spielt hiebei auch die Beeinflussung eine Rolle, die jedes Salz durch die Gegenwart des andern in der Lösung erfährt. Die der Berechnung zugrunde liegenden K - Werte können somit im Falle des Salzpaares NaCl - Na_2SO_4 ziemlich stark von den im tatsächlichen Trennversuch auftretenden abweichen.

Der grundsätzlich gleichartige Verlauf der experimentell gefundenen und der berechneten Kurven lässt immerhin die Folgerung zu, dass die theoretische Behandlung des Problems den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird.

VIII. Zusammenfassung.

Die Untersuchungen an den Stufendialysatoren führten zu den folgenden neuen Erkenntnissen:

1. Durch die Abänderung bestehender und die Schaffung neuer Konstruktionselemente wurde die Betriebssicherheit der Apparate erhöht. Der ursprüngliche Aufbau der Koestlerschen Apparatur wurde abgeändert, derart, dass neue, 2 - stufige, mit automatischer Regulierung versehene Trenngruppen gebildet wurden, die zum Neubau der Apparate Verwendung fanden. Die umkonstruierten Apparate eigenen sich für die Isolierung der raschest dialysierenden Stoffe, für die Abtrennung der langsamst dialysierenden Substanzen, wie auch für die gleichzeitige Gewinnung beider Anteile gleich gut.

2. Trennschärfe und Tagesleistung der Apparate stehen miteinander im Zusammenhang, derart, dass hohe Trennschärfen mit kleinen Tagesausbeuten verbunden sind und umgekehrt geringe Anreicherungen mit grossen täglich anfallenden Substanzmengen.

3. Bei gegebener Heizleistung kann die Trennschärfe durch Veränderung von v_R in weiten Grenzen variiert werden. Vergrösserung von v_R erhöht die Trennschärfe bei der Anreicherung der raschest dialysierenden Substanz und vermindert dieselbe bei der Anreicherung des langsamst dialysierenden Stoffes. Kleine Variationen von v_R verändern Trennschärfe und Tages-

leistung-ausserordentlich stark. v_R muss genau eingestellt und im Betrieb nach Möglichkeit konstantgehalten werden.

4. Vergrösserung der Stufenzahl sowie Erhöhung der Heizleistung der Verdampfer verbessert die Leistung der Apparate, ist aber ohne Einfluss auf die Stromausbeute. Die Leistungssteigerung der Apparate geht proportional mit der Vergrösserung der aufgenommenen Wattleistung.

5. Damit optimale Stromausbeute erreicht wird, muss die Membranfläche der Verdampferleistung einigermassen angepasst werden.

6. Die aus den Versuchen erhaltenen Werte der Reindarstellung von NaCl und Na_2SO_4 wurden mit der Theorie verglichen, wobei grundsätzliche Uebereinstimmung festgestellt werden konnte.

---o---

L e b e n s l a u f .

Ich wurde am 16. Januar 1916 in Wabern bei Bern geboren. Daselbst besuchte ich vier Jahre die Primarschule. Dann trat ich in das Städtische Progymnasium und später an die Literarschule des Gymnasiums über, wo ich alle Klassen besuchte und im Herbst 1935 die Maturitätsprüfung bestand. Anschliessend studierte ich Chemie an der Universität Bern und zwar von 1935 bis 1938 anorganische Chemie bei den Herren Prof. V. Kohlschütter und Prof. W. Feitknecht, seit 1938 organische Chemie.

Seit Frühjahr 1943 bin ich Assistent bei Herrn Prof. Signer, unter dessen Leitung ich meine Dissertation ausführte.